

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001年11月22日 (22.11.2001)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 01/88035 A1

- (51) 国際特許分類: C08L 67/02, C08K 3/32, 5/1515, 9/04
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/04157
- (22) 国際出願日: 2001年5月18日 (18.05.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2000-147809 2000年5月19日 (19.05.2000) JP  
特願2000-147810 2000年5月19日 (19.05.2000) JP  
特願2000-147811 2000年5月19日 (19.05.2000) JP  
特願2000-150187 2000年5月22日 (22.05.2000) JP  
特願2000-150188 2000年5月22日 (22.05.2000) JP  
特願2000-252745 2000年8月23日 (23.08.2000) JP
- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 鈴木紀之 (SUZUKI, Noriyuki) [JP/JP]; 〒566-0072 大阪府摂津市鳥飼西5丁目5-32-504 Osaka (JP). 原 和宏 (HARA, Kazuhiro) [JP/JP]; 〒566-0072 大阪府摂津市鳥飼西5丁目2-23-A305 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 安富康男, 外 (YASUTOMI, Yasuo et al.); 〒532-0011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目4番20号 中央ビル Osaka (JP).
- (81) 指定国 (国内): CA, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 鐘淵化学工業株式会社 (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒530-8288 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号 Osaka (JP).
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POLYESTER RESIN COMPOSITION AND PROCESS FOR THE PREPARATION THEREOF

(54) 発明の名称: ポリエステル樹脂組成物及びその製造方法

(57) Abstract: A polyester resin composition which contains a layer compound treated with a polyether compound and satisfies at least one of the requirements (i) to (v): (i) the hydroxyl value of the polyether compound is 30 mgKOH/g or below, (ii) the polyether compound bears a cyclic hydrocarbon group, (iii) the polyester resin composition contains a phosphorus compound, (iv) the polyester resin composition contains an epoxy compound, and (v) the polyester resin composition is one prepared by melt-kneading a thermoplastic polyester resin and a layer compound together and then increasing the molecular weight of the polyester resin.

[続葉有]

WO 01/88035 A1



---

(57) 要約:

本発明は、ポリエーテル化合物で処理された層状化合物を含有し、以下に示す (i) ~ (v) の少なくとも 1 つを満たすポリエステル樹脂組成物である。

(i) 前記ポリエーテル化合物の水酸基価が  $30 \text{ mg KOH/g}$  以下である。

(ii) 前記ポリエーテル化合物は環状炭化水素基を有する。

(iii) 前記ポリエステル樹脂組成物がリン含有化合物を含有する。

(iv) 前記ポリエステル樹脂組成物がエポキシ基含有化合物を含有する。

(v) 前記ポリエステル樹脂組成物が、熱可塑性ポリエステル樹脂と前記層状化合物を熔融混練した後、ポリエステルの高分子量化を行うことにより得られる。

## 明細書

## ポリエステル樹脂組成物及びその製造方法

## 技術分野

- 5 本発明は、ポリエステル樹脂組成物及びその製造方法に関する。

## 背景技術

ポリエチレンテレフタレート等の熱可塑性ポリエステル樹脂は耐熱性、耐薬品性、耐候性、機械的特性、電気的特性等に優れる為、射出成形材料、繊維、フィルムとして多くの工業的用途に使用されているが、更に高い機械的特性や耐熱性が求められている。そのような要求に対しては一般的に様々な無機粒子の配合による改良が試みられてきたが、それによって製品の表面外観が損なわれたり、射出成形時に繊維状無機物が配向することによって異方性が生じたりする問題があった。

- 15 こうした無機粒子の欠点は、一般に無機粒子の分散不良や分散粒子サイズが大きすぎることに起因するものと考えられており、無機粒子を微分散化する技術が望まれていた。

無機粒子の中でも層状化合物、とりわけ層状ケイ酸塩に関しては、層状ケイ酸塩の層を劈開し易くして微分散化し易くする技術として、ポリビニルピロリドン等の高分子化合物（インターカレントポリマー）を層状ケイ酸塩の層間にインターカレートして層間化合物とする技術（特開平9-118518号）が開示されている。しかしながら、上記の発明では、層間化合物は開示されているが、該層間化合物を劈開して熱可塑性ポリエステル樹脂へ微分散化する技術は開示されておらず、熱可塑性ポリエステル樹脂中に層状ケイ酸塩を微分散させる事は困難であった。

- 25 一方、本研究者らは、熱可塑性ポリエステル樹脂中で層状ケイ酸塩の層を劈開して微分散化するためには、層状ケイ酸塩をポリエーテル化合物で処理して粘土層間化合物にする事が特に有効であることを見出し、熱可塑性ポリエステル樹脂と粘土層間化合物を含有するポリエステル樹脂組成物に関する技術を開示した（

特開平10-259016号公報、特開平10-310420号公報)。該技術によって、表面外観の低下や反りを生じることなく弾性率等の機械的特性や耐熱性を高めることができた。しかしながら、熔融状態では熱可塑性ポリエステル樹脂とポリエーテル化合物が反応して樹脂が分解するために、熔融状態での熱安定性は必ずしも充分であるとはいえず、熔融状態で滞留すると成形品の強度が低下する傾向があった。また、熔融状態を経る度に樹脂の粘度が低下して成形品への加工性が劣化する場合もあった。

一方、分子内に2個以上のエポキシ基やカルボジイミド基を有する多官能性化合物を用いることによって、分解で低分子量化したポリエステル樹脂を高分子量化する技術が開示されている(例えば、特開昭46-5389号公報、特公昭47-13860号公報など)。上記技術によって、熱可塑性ポリエステルの衝撃強度、とりわけ高温高湿条件に曝された後の強度保持に有効である事が一般に知られている。しかしながら、熔融状態を経ると流動性が低下するなど、成形品への加工性が劣化する問題があった。

また、本発明者らは、ジオール化合物で処理した無機粒子と熱可塑性ポリエステル樹脂を熔融混練した後に重合する製造方法(特開平10-306205号公報)や、ビスヒドロキシアルキルテレフタレート及び無機粒子の混合物と熱可塑性ポリエステル樹脂を熔融混練し重合する製造方法(特開平11-140286号公報)に関する発明を開示したが、両方法とも、製造時間が長くなる場合があった。

ところで、自動車部品、電子・電気部品、OA部品等に熱可塑性ポリエステル樹脂が幅広く利用されているが、これらの用途において、機械的特性や耐熱性および成形性のみならず、高度な難燃性を有する材料が要求されるようになってい

る。ポリエステル樹脂の難燃化にはリン系化合物を用いる方法が数多く提示されている(例えば、特公昭51-19858号、特公昭51-39271号、特開昭52-102255号等)。しかしながら、リン系化合物の使用によって機械的特性等が低下するほか、リン系化合物だけで難燃化しようとしても燃焼時に熔融した樹脂が火種と共に滴下(ドリッピング)するという問題があった。

燃焼時の樹脂の滴下を抑制する目的から、一般にフッ素系樹脂を併用する技術が知られている。しかしながら当該従来は、燃焼時の滴下抑制にはある程度の効力を発揮するものの、例えばフッ素系樹脂は、ポリエステル樹脂 100 重量部当たりの添加量を 1 重量部未満程度にするとフッ素系樹脂の分散不良の為に難燃性が安定して発現しなくなり、逆に添加量を増やすとコストアップ、フッ素系樹脂の分散不良による樹脂成形体の表面外観の低下、成形流動性・加工性が低下する等の問題があった。

別の技術としては、平均粒径が  $0.5 \sim 300 \mu\text{m}$  の層状ケイ酸塩をリン系難燃剤と併用する技術も開示されている（特開平 10-60160 号）。しかしながら当該技術では、平均粒径が  $0.5 \sim 300 \mu\text{m}$  の層状ケイ酸塩を併用しても、粒径が大きすぎるので滴下抑制効果は決して十分ではなかった。また「平均粒径」とは粒子形状が不定形であるかあるいは概ね球状であると解されるが、十分な滴下抑制効果を効率的に得るためには粒子形状はアスペクト比が高い薄板状であることが望ましい。

15

#### 発明の要約

本発明は、上記現状に鑑み、低反り、表面外観、弾性率や強度等の機械的特性、耐熱性等の、成形品とした場合の物性のバランスに優れるとともに、熔融状態での熱安定性を向上させることにより熔融滞留を行った後に成形品とした場合の強度低下が抑制され、かつ、熔融滞留を行った際の熔融粘度を安定化させることにより、成形品への加工性に優れたポリエステル樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

さらに、本発明は、上記目的に加えて、燃焼時にポリエステル樹脂が滴下しないという高度の難燃性を有するポリエステル樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

25

さらにまた、本発明は、以上のようなポリエステル樹脂組成物を効率的に製造する方法を提供することを目的とするものである。

すなわち本発明は、熱可塑性ポリエステル樹脂、および、各層が互いに劈開している状態にある層状化合物であってポリエーテル化合物で処理された層状化合

物、を含有するポリエステル樹脂組成物であって、以下に示す条件 (i) ~ (v) のうち少なくとも1つを満たすポリエステル樹脂組成物である。

- (i) 前記ポリエーテル化合物の水酸基価が、 $30 \text{ mg KOH/g}$  以下である。
- (ii) 前記ポリエーテル化合物は、環状炭化水素基を有する。
- 5 (iii) 前記ポリエステル樹脂組成物が、さらに、リン含有化合物を含有する。
- (iv) 前記ポリエステル樹脂組成物が、さらに、エポキシ基含有化合物を含有する。
- (v) 前記ポリエステル樹脂組成物が、熱可塑性ポリエステル樹脂と、各層が
- 10 互いに劈開している状態にある層状化合物であってポリエーテル化合物で処理された層状化合物を熔融混練した後、ポリエステルの高分子量化を行うことにより得られたものである。

- また、本発明は、熱可塑性ポリエステル樹脂、および、各層が互いに劈開している状態にある層状化合物であってポリエーテル化合物で処理された層状化合物、
- 15 を含有するポリエステル樹脂組成物を製造する方法であって、
  - 熱可塑性ポリエステル樹脂と、各層が互いに劈開している状態にある層状化合物であってポリエーテル化合物で処理された層状化合物を熔融混練した後、ポリエステル樹脂の高分子量化を行う、製造方法でもある。

以下に本発明を詳述する。

20

#### 発明の詳細な開示

- 本発明で用いられる熱可塑性ポリエステル樹脂とは、ジカルボン酸化合物および/またはジカルボン酸のエステル形成性誘導体を主成分とする酸成分と、ジオール化合物および/またはジオール化合物のエステル形成性誘導体を主成分とするジオール成分との反応により得られる従来公知の任意の熱可塑性ポリエステル樹脂である。
- 25

前記主成分とするとは、酸成分又はジオール成分中に占めるそれぞれの割合が80%以上、さらには90%以上であることを意図し、上限は100%である。

上記の芳香族ジカルボン酸としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、

- オルトフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルメタンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルイソプロピリデンジカルボン酸等が挙げられ、これらの置換体（例えば、メチルイソフタル酸等のアルキル基置換体など）や誘導体（テレフタル酸ジメチル、2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル等のようなアルキルエステル化合物など）も使用し得る。また、p-オキシ安息香酸及びp-ヒドロキシエトキシ安息香酸のようなオキシ酸及びこれらのエステル形成性誘導体も使用し得る。これらのモノマーの内の2種以上を混合して用いても良い。得られるポリエステル樹脂組成物の特性を損なわない程度の少量であれば、これらの芳香族ジカルボン酸と共にアジピン酸、アゼライン酸、ドデカン二酸、セバシン酸等のような脂肪族ジカルボン酸を1種以上混合して使用し得る。

- 上記酸成分の中では、得られるポリエステル樹脂の結晶性や強度、弾性率の点から、テレフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、およびそれらのエステル形成性誘導体が好ましい。

- また、上記のグリコール化合物としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキシレングリコール、ネオペンチルグリコール等のような脂肪族グリコール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール等のような脂環式グリコール等が挙げられ、これらの置換体や誘導体もまた使用し得る。
- また、ε-カプロラク톤のような環状エステルも使用し得る。これらの内の2種以上を混合して用いても良い。更に、ポリエステル樹脂の弾性率を著しく低下させない程度の少量であるならば、鎖状型のジオール化合物（例えば、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール）、及びビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加重合体等（例えば、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加重合体等）などを組み合わせて使用しても良い。

前記ジオール成分の中では、取り扱い性および得られるポリエステル樹脂の強度、弾性率等の点から、エチレングリコール、ブチレングリコール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンが好ましい。

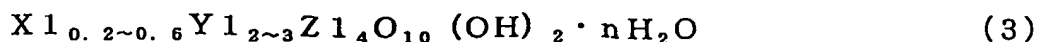
熱可塑性ポリエステル樹脂の具体例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリヘキサメチレンテレフタレート、ポリシクロヘキサン-1, 4-ジメチルテレフタレート、ネオペンチルテレフタレート、ポリエチレンイソフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリヘキサメチレンナフタレート等、またはこれらの共重合ポリエステルの挙げることができる。それらは単独、または2種以上組み合わせて使用しても良い。

上記の熱可塑性ポリエステルの分子量は、成形工程における成形流動性および最終製品の諸物性を考慮して選択され、低すぎても高すぎても好ましくなく適した分子量を設定する必要がある。すなわち、熱可塑性ポリエステルの分子量は、フェノール/テトラクロロエタン（5/5重量比）混合溶媒を用いて、25℃で測定した対数粘度が0.3～2.0（dl/g）であり、好ましくは0.35～1.9（dl/g）であり、更に好ましくは0.4～1.8（dl/g）である。対数粘度が0.3（dl/g）未満である場合、得られるポリエステル樹脂組成物の成形品の機械的特性が低く、また2.0（dl/g）より大きい場合は成形時の流動性等の加工性に問題が生じる傾向がある。

本発明で用いられる層状化合物とは、ケイ酸塩、リン酸ジルコニウム等のリン酸塩、チタン酸カリウム等のチタン酸塩、タングステン酸ナトリウム等のタングステン酸塩、ウラン酸ナトリウム等のウラン酸塩、バナジン酸カリウム等のバナジン酸塩、モリブデン酸マグネシウム等のモリブデン酸塩、ニオブ酸カリウム等のニオブ酸塩、黒鉛から成る群より選択される1種以上である。入手の容易性、取扱い性等の点から層状ケイ酸塩が好ましく用いられる。

上記の層状ケイ酸塩とは、主として酸化ケイ素の四面体シートと、主として金属水酸化物の八面体シートから形成され、例えば、スメクタイト族粘土および膨潤性雲母などが挙げられる。

前記のスメクタイト族粘土は下記一般式（3）

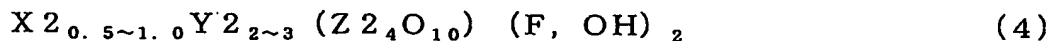


（ただし、XはK、Na、1/2Ca、及び1/2Mgから成る群より選ばれた1種以上であり、YはMg、Fe、Mn、Ni、Zn、Li、Al、及びC



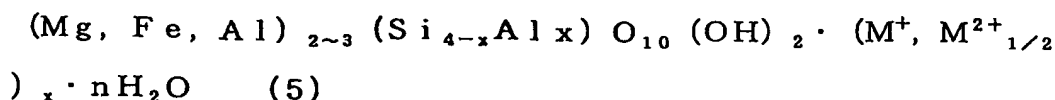
r から成る群より選ばれる1種以上であり、Z 1はS i、及びA lから成る群より選ばれる1種以上である。なお、H<sub>2</sub>Oは層間イオンと結合している水分子を表すが、nは層間イオンおよび相対湿度に応じて変動する)で表される、天然または合成されたものである。該スメクタイト族粘土の具体例としては、例えば、モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サボナイト、鉄サボナイト、ヘクトライト、ソーコナイト、スチブンサイト及びベントナイト等、またはこれらの置換体、誘導体、あるいはこれらの混合物が挙げられる。前記スメクタイト族粘土の初期の凝集状態における底面間隔は約10~17 Åであり、凝集状態でのスメクタイト族粘土の平均粒径はおおよそ1,000 Å~1,000,000 Åである。

また、前記の膨潤性雲母は下記一般式(4)



(ただし、X 2はL i、Na、K、R b、Ca、Ba、及びS rから成る群より選ばれる1種以上であり、Y 2はMg、Fe、Ni、Mn、Al、及びL iから成る群より選ばれる1種以上であり、Z 2はS i、Ge、Al、Fe、及びBから成る群より選ばれる1種以上である。)で表される、天然または合成されたものである。これらは、水、水と任意の割合で相溶する極性溶媒、及び水と該極性溶媒の混合溶媒中で膨潤する性質を有する物であり、例えば、リチウム型テニオライト、ナトリウム型テニオライト、リチウム型四ケイ素雲母、及びナトリウム型四ケイ素雲母等、またはこれらの置換体、誘導体、あるいはこれらの混合物が挙げられる。前記膨潤性雲母の初期の凝集状態における底面間隔はおおよそ10~17 Åであり、凝集状態での膨潤性雲母の平均粒径は約1,000~1,000,000 Åである。

上記の膨潤性雲母の中にはバーミキュライト類と似通った構造を有するものもあり、この様なバーミキュライト類相当品等も使用し得る。該バーミキュライト類相当品には三八面体型と二八面体型があり、下記一般式(5)



(ただし、MはNa及びMg等のアルカリまたはアルカリ土類金属の交換性陽イ

オン、 $x = 0.6 \sim 0.9$ 、 $n = 3.5 \sim 5$ である)で表されるものが挙げられる。前記パーミキュライト相当品の初期の凝集状態における底面間隔はおおよそ  $10 \sim 17 \text{ \AA}$  であり、凝集状態での平均粒径は約  $1,000 \sim 5,000,000 \text{ \AA}$  である。

- 5 層状ケイ酸塩の結晶構造は、 $c$  軸方向に規則正しく積み重なった純粋度が高いものが望ましいが、結晶周期が乱れ、複数種の結晶構造が混じり合った、いわゆる混合層鉱物も使用され得る。

- 層状ケイ酸塩は単独で用いても良く、2種以上組み合わせて使用しても良い。これらの内では、モンモリロナイト、ベントナイト、ヘクトライトおよび層間に  
10 ナトリウムイオンを有する膨潤性雲母が、得られるポリエステル樹脂組成物中での分散性およびポリエステル樹脂組成物の物性改善効果の点から好ましい。

- 上記のポリエーテル化合物とは、主鎖がポリオキシエチレンやポリオキシエチレンーポリオキシプロピレン共重合体などのようなポリオキシアルキレンである化合物を意図し、繰返し単位数が2から100程度のものを意図する。上記の  
15 ポリエーテル化合物は側鎖および/または主鎖中に、アルコキシシリル基やシラノール基など、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  結合を形成し得る含  $\text{Si}$  原子官能基を除いた置換基を有していてもよく、熱可塑性ポリエステル樹脂や層状化合物に悪影響を与えない限りにおいて任意の置換基を有していても良い。該置換基の例としては、炭  
20 化水素基、エステル結合で結合している基、エポキシ基、アミノ基、カルボキシ  
ル基、末端にカルボニル基を有する基、アミド基、メルカプト基、スルホニル結合で結合している基、スルフィニル結合で結合している基、ニトロ基、ニトロソ  
基、ニトリル基、ハロゲン原子および水酸基などが挙げられる。これらの内の1  
種で置換されていても良く、2種以上で置換されていても良い。

- 上記の炭化水素基とは、直鎖または分岐鎖（すなわち側鎖を有する）の飽和ま  
25 たは不飽和の一価または多価の脂肪族炭化水素基および芳香族炭化水素基、脂環  
式炭化水素基を意味し、例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、フェ  
ニル基、ナフチル基、シクロアルキル基等が挙げられる。本明細書において、  
「アルキル基」という場合は、特に指示がない限り「アルキレン基」等の多価の  
炭化水素基を包含することを意図する。同様にアルケニル基、アルキニル基、フ

フェニル基、ナフチル基、及びシクロアルキル基は、それぞれアルケニレン基、アルキニレン基、フェニレン基、ナフチレン基、及びシクロアルキレン基等を包含する。

- ポリエーテル化合物中の置換基の組成比は特に制限されるものではないが、ポリエーテル化合物が水または水を含有する極性溶媒に可溶である事が望ましい。具体的には、例えば、室温（23℃）の水100gに対する溶解度が1g以上であり、好ましくは2g以上であり、より好ましくは5g以上であり、更に好ましくは10g以上であり、特に好ましくは20g以上である。

- 上記の極性溶媒とは、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール等のグリコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等のアミド化合物、その他の溶媒としてピリジン、ジメチルスルホキシドやN-メチルピロリドン等が挙げられる。また、炭酸ジメチルや炭酸ジエチルのような炭酸ジエステルも使用できる。これらの極性溶媒は単独で用いても良く、2種類以上組み合わせて用いても良い。

- 本発明で用いられるポリエーテル化合物の具体例としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール-ポリテトラメチレングリコール、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコールジメチルエーテル、ポリエチレングリコールモノエチルエーテル、ポリエチレングリコールジエチルエーテル、ポリエチレングリコールモノアリルエーテル、ポリエチレングリコールジアリルエーテル、ポリエチレングリコールモノフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジフェニルエーテル、ポリエチレングリコールオクチルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールメチルエチルエーテル、ポリエチレングリコールメチルアリルエーテル、ポリエチレングリコールグリセリルエーテル、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、ポリエチレングリコールモノアクリレート、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート、ポリプロピレングリコールモノアクリレート、ポリエチレングリコ

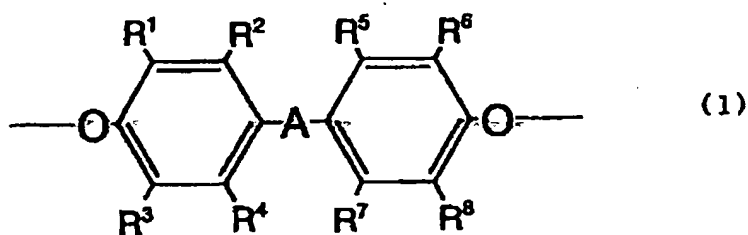
- ールーポリプロピレングリコールモノメタクリレート、ポリエチレングリコール  
ーポリプロピレングリコールモノアクリレート、ポリエチレングリコールーポリ  
テトラメチレングリコールモノメタクリレート、ポリエチレングリコールーポリ  
テトラメチレングリコールモノアクリレート、メトキシポリエチレングリコール  
5 モノメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールモノアクリレート、オク  
トキシポリエチレングリコールーポリプロピレングリコールモノメタクリレート、  
オクトキシポリエチレングリコールーポリプロピレングリコールモノアクリレー  
ト、ラウロキシポリエチレングリコールモノメタクリレート、ラウロキシポリエ  
チレングリコールモノアクリレート、ステアロキシポリエチレングリコールモノ  
10 メタクリレート、ステアロキシポリエチレングリコールモノアクリレート、アリ  
ロキシポリエチレングリコールモノメタクリレート、アリロキシポリエチレング  
リコールモノアクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコールモノメタ  
クリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコールモノアクリレート、ポリ  
エチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、  
15 ポリエチレングリコールーポリテトラメチレングリコールジメタクリレート、ポ  
リエチレングリコールーポリテトラメチレングリコールジアクリレート、ビス（  
ポリエチレングリコール）ブチルアミン、ビス（ポリエチレングリコール）オク  
チルアミン、ポリエチレングリコールビスフェノールAエーテル、ポリエチレン  
グリコールーポリプロピレングリコールビスフェノールAエーテル、エチレンオ  
20 キサイド変性ビスフェノールAジメタクリレート、エチレンオキサイド変性ビス  
フェノールAジアクリレート、エチレンオキサイドープロピレンオキサイド変性  
ビスフェノールAジメタクリレート、ポリエチレングリコールジグリシジルエー  
テル、ポリエチレングリコールユレイドプロピルエーテル、ポリエチレングリコ  
ールメルカプトプロピルエーテル、ポリエチレングリコールフェニルスルホニル  
25 プロピルエーテル、ポリエチレングリコールフェニルスルフィニルプロピルエー  
テル、ポリエチレングリコールニトロプロピルエーテル、ポリエチレングリコー  
ルニトロソプロピルエーテル、ポリエチレングリコールシアノエチルエーテル、  
ポリエチレングリコールシアノエチルエーテルなどが挙げられる。これらのポリ  
エーテル化合物は、単独、又は2種以上組み合わせて使用され得る。

本発明のポリエーテル化合物の中では、芳香族炭化水素基や脂環式炭化水素基などの環状炭化水素基を有するものを用いると、本発明の目的を達成することができる。

本発明で用いられる環状炭化水素基を有するポリエーテル化合物とは、ポリオキシエチレンやポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン共重合体などのようなポリオキシアルキレン化合物の側鎖および/または主鎖中に環状炭化水素基を有する物を意図する。環状炭化水素基とは、芳香族炭化水素基および/または脂環式炭化水素基を意味し、例えば、フェニル基、ナフチル基、シクロアルキル基等が挙げられる。本明細書において、「フェニル基」という場合は、特に指示が無い限り「フェニレン基」等の多価の環状炭化水素基を包含することを意図する。同様にナフチル基およびシクロアルキル基は、それぞれナフチレン基およびシクロアルキレン基等を包含する。

上記の環状炭化水素基の中では芳香族炭化水素基が、熱安定性、層状化合物の分散性の点から好ましい。

本発明で用いられるポリエーテル化合物の中で、主鎖中に下記一般式(1)：



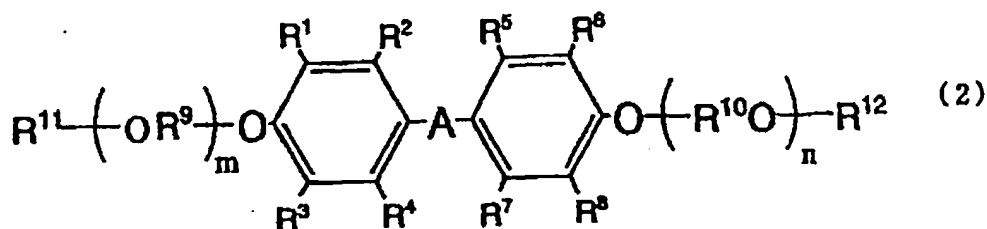
20

式中、-A-は、-O-、-S-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、-CO-、炭素数1～20のアルキレン基、または炭素数6～20のアリーレン基であり、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、およびR<sup>8</sup>は、いずれも水素原子、ハロゲン原子、または炭素数1～5の1価の炭化水素基であり、それらはそれぞれ同一であっても異なっても良い。)

25

で表される単位を有するものが熱安定性、層状化合物の分散性の点から好ましく用いられ得る。

中でも下記一般式(2)



5

(式中、 $-A-$ は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、炭素数1～20のアルキレン基、または炭素数6～20のアリーレン基であり、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、および $R^8$ は、いずれも水素原子、ハロゲン原子、または炭素数1～5の1価の炭化水素基であり、 $R^9$ 、 $R^{10}$ はいずれも炭素数1～5の2価の炭化水素基であり、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ はいずれも水素原子、炭素数1～20の1価の炭化水素基であり、それらはそれぞれ同一であっても異なっても良い。 $m$ および $n$ はオキシアルキレン単位の繰り返し単位数を示し、 $2 \leq m+n \leq 50$ である。)

で表されるものが層状化合物の分散性および熱安定性の点から好ましい。

15 また本発明で用いられるポリエーテル化合物の水酸基価が30mg KOH/g以下であると、本発明の目的を達成することができる。好ましくは28mg KOH/g以下であり、より好ましくは25mg KOH/g以下であり、更に好ましくは23mg KOH/g以下であり、特に好ましくは20mg KOH/g以下である。水酸基価が30mg KOH/g以下であると、樹脂組成物の熱安定性の点

20 で好ましい。水酸基価が30mg KOH/gより大きいと熱可塑性ポリエステル樹脂の分子量が低下する傾向があり、結果としてポリエステル樹脂組成物の強度や靱性が低下する。

上記の水酸基価の測定方法は特に限定されず任意の方法を行い得る。そのような例として、例えば、本発明で用いられるポリエーテル化合物1gを、塩化アセ

25 チル、無水酢酸、氷酢酸などでアセチル化する。次いで、水酸化ナトリウム等のアルカリ化合物で加水分解、すなわちケン化し、それによって生じる酢酸を中和するのに要する水酸化カリウムのmg数を水酸基価という。

ポリエーテル化合物の使用量は、層状化合物と熱可塑性ポリエステル樹脂との親和性、ポリエステル樹脂組成物中での層状化合物の分散性が十分に高まるよう

に調製し得る。必要であるならば、異種の官能基を有する複数種のポリエーテル化合物を併用し得る。従って、ポリエーテル化合物の使用量は一概に数値で限定されるものではないが、層状化合物100重量部に対するポリエーテル化合物の配合量の下限値は、0.1重量部であり、好ましくは0.2重量部であり、より好ましくは0.3重量部であり、更に好ましくは0.4重量部であり、特に好ましくは0.5重量部である。層状化合物100重量部に対するポリエーテル化合物の配合量の上限値は、200重量部であり、好ましくは180重量部であり、より好ましくは160重量部であり、更に好ましくは140重量部であり、特に好ましくは120重量部である。ポリエーテル化合物量の下限値が0.1重量部未  
5 満であると層状化合物の微分散化効果が充分でなくなる傾向がある。また、ポリエーテル化合物量の200重量部以上では効果が変わらないので、200重量部より多く使用する必要はない。

層状化合物とポリエーテル化合物を混合する方法は特に限定されず、層状化合物とポリエーテル化合物を直接混合する方法や、水あるいは水を含有する極性溶媒中で層状化合物とポリエーテル化合物を混合する方法が挙げられる。混合の効  
15 率の点から、後者が望ましい。本発明において、ポリエーテル化合物で層状化合物を処理する方法は特に限定されず例えば、以下に示した方法で行い得る。

まず、層状化合物と分散媒を攪拌混合する。前記分散媒とは水または水を含有する極性溶媒を意図する。具体的には既に上述しているのでここでは省略する。

層状化合物と分散媒との攪拌の方法は特に限定されず、例えば、従来公知の湿式攪拌機を用いて行われる。該湿式攪拌機としては、攪拌翼が高速回転して攪拌する高速攪拌機、高剪断速度がかかっているローターとステーター間の間隙で試料を湿式粉碎する湿式ミル類、硬質媒体を利用した機械的湿式粉碎機類、ジェットノズルなどで試料を高速度で衝突させる湿式衝突粉碎機類、超音波を用いる湿  
25 式超音波粉碎機などを挙げることができる。より効率的に混合したい場合は、攪拌の回転数を1000rpm以上、好ましくは1500rpm以上、より好ましくは2000rpm以上にするか、あるいは500(1/s)以上、好ましくは1000(1/s)以上、より好ましくは1500(1/s)以上の剪断速度を加える。回転数の上限値は約25000rpmであり、剪断速度の上限値は約5

0 0 0 0 0 (1/s)である。上限値よりも大きい値で撹拌を行ったり、剪断を加えてもそれ以上変わらない傾向があるため、上限値よりも大きい値で撹拌を行う必要はない。また、混合に要する時間は1～10分以上である。次いで、ポリエーテル化合物を加えてから同様の条件で更に撹拌を続け、十分に混合する。混合時の温度は室温で充分だが、必要に応じて加温しても良い。加温時の最高温度は用いるポリエーテル化合物の分解温度未満であり、かつ分散媒の沸点未満であれば任意に設定されうる。その後、乾燥して必要に応じて粉体化する。

本発明のポリエステル樹脂組成物において、熱可塑性ポリエステル樹脂100重量部に対するポリエーテル化合物で処理された層状化合物の配合量の下限値は、  
10 代表的には0.1重量部であり、好ましくは0.3重量部であり、より好ましくは0.5重量部であり、さらに好ましくは1.0重量部であり、特に好ましくは1.5重量部である。配合量の上限値は、代表的には150重量部であり、好ましくは100重量部であり、より好ましくは70重量部であり、更に好ましくは50重量部であり、特に好ましくは30重量部となるように調製される。層状化合物の配合量の下限値が0.1重量部未満であると機械的特性の向上、反りの低減などの改善効果が不十分となる場合があり、上限値が150重量部を超えると成形体の表面外観が損なわれる傾向がある。

また、層状化合物に由来するポリエステル樹脂組成物の灰分率の下限値は、代表的には0.1重量%であり、好ましくは0.3重量%であり、より好ましくは  
20 0.5重量%であり、さらに好ましくは1.0重量%であり、特に好ましくは1.5重量%と成るように調製され、灰分率の上限値は、60重量%であり、好ましくは50重量%であり、より好ましくは40重量%であり、更に好ましくは30重量%と成るように調製される。灰分率の下限値が0.1重量%未満であると機械的特性の向上、反りの低減などの改善効果が不十分となる場合があり、上限値  
25 が60重量%を超えると成形体の表面外観が損なわれる傾向がある。

本発明のポリエステル樹脂組成物中で分散している層状化合物の構造は、使用前の層状化合物が有していたような、層が多数積層した $\mu\text{m}$ サイズの凝集構造とは全く異なる。すなわち、ポリエーテル化合物で処理される事によって、層同士が劈開し、互いに独立して細分化する。その結果、層状化合物はポリエステル樹



脂組成物中で非常に細かく互いに独立した薄板状で分散し、その数は、使用前の層状化合物に比べて著しく増大する。この様な薄板状の層状化合物の分散状態は以下に述べる等価面積円直径 [D]、アスペクト比（層長さ／層厚の比率）、分散粒子数、最大層厚及び平均層厚で表現され得る。

- 5      まず、等価面積円直径 [D] を、顕微鏡などで得られる像内で様々な形状で分散している個々の層状化合物の該顕微鏡像上での面積と等しい面積を有する円の直径であると定義する。その場合、ポリエステル樹脂組成物中に分散した層状化合物のうち、等価面積円直径 [D] が 3 0 0 0 Å 以下である層状化合物の数の比率は 2 0 % 以上であり、好ましくは 3 5 % 以上であり、さらに好ましくは 5 0 %
- 10   以上であり、特に好ましくは 6 5 % 以上である。等価面積円直径 [D] が 3 0 0 0 Å 以下である比率が 2 0 % 未満であるとポリエステル樹脂組成物の機械的特性の向上、反りの低減などの効果が充分でなくなる場合がある。また、本発明のポリエステル樹脂組成物中の層状化合物の等価面積円直径 [D] の平均値は 5 0 0 0 Å 以下であり、好ましくは 4 5 0 0 Å 以下であり、さらに好ましくは 4 0 0 0
- 15   Å 以下であり、特に好ましくは 3 5 0 0 Å 以下である。等価面積円直径 [D] の平均値が 5 0 0 0 Å より大きいとポリエステル樹脂組成物の機械的特性の改良効果が十分でなくなり、また表面外観が損なわれる場合がある。下限値は特にないが、おおよそ 1 0 0 Å 未満では効果はほとんど変わらなくなるので、1 0 0 Å 未満にする必要はない。
- 20   等価面積円直径 [D] の測定は、顕微鏡などを用いて撮影した像上で、1 0 0 個以上の層状化合物の層を含む任意の領域を選択し、画像処理装置などを用いて画像化して計算機処理することによって定量化できる。

- 平均アスペクト比を、樹脂中に分散した層状化合物の層長さ／層厚の比の数平均値であると定義すると、本発明のポリエステル樹脂組成物中の層状化合物の平均アスペクト比は 1 0 ～ 3 0 0 であり、好ましくは 1 5 ～ 3 0 0 であり、更に好ましくは 2 0 ～ 3 0 0 である。層状化合物の平均アスペクト比が 1 0 未満であると、本発明のポリエステル樹脂組成物の機械的特性などの改善効果が十分に得られない場合がある。また、3 0 0 より大きくても効果はそれ以上変わらないため、平均アスペクト比を 3 0 0 より大きくする必要はない。
- 25

また、[N] 値を、ポリエステル樹脂組成物の面積  $100 \mu\text{m}^2$  における、層状化合物の単位重量比率当たりの分散粒子数であると定義すると、本発明のポリエステル樹脂組成物における層状化合物の [N] 値は、30 以上であり、好ましくは45 以上であり、より好ましくは60 以上である。上限値は特にないが、[N] 値が1000 程度を越えると、それ以上効果は変わらなくなるので、1000 より大きくする必要はない。[N] 値が30 未満であるとポリエステル樹脂組成物の機械的特性や反りの改良効果が充分でなくなる場合がある。[N] 値は、例えば、次のようにして求められ得る。すなわち、ポリエステル樹脂組成物を約  $50 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$  厚の超薄切片に切り出し、該切片をTEM等で撮影した像上で、面積が  $100 \mu\text{m}^2$  の任意の領域に存在する層状化合物の粒子数を、用いた層状化合物の重量比率で除すことによって求められ得る。あるいは、TEM像上で、100 個以上の粒子が存在する任意の領域（面積は測定しておく）を選んで該領域に存在する粒子数を、用いた層状化合物の重量比率で除し、面積  $100 \mu\text{m}^2$  に換算した値を [N] 値としてもよい。従って、[N] 値はポリエステル樹脂組成物のTEM写真等を用いることにより定量化できる。

また、平均層厚を、薄板状で分散した層状化合物の層厚みの数平均値であると定義すると、本発明のポリエステル樹脂組成物中の層状化合物の平均層厚の上限値は  $500 \text{ \AA}$  以下であり、好ましくは  $450 \text{ \AA}$  以下であり、より好ましくは  $400 \text{ \AA}$  以下である。平均層厚が  $500 \text{ \AA}$  より大きいと、本発明のポリエステル樹脂組成物の機械的特性などの改良効果が十分に得られない場合がある。平均層厚の下限値は特に限定されないが、好ましくは  $50 \text{ \AA}$  より大きく、より好ましくは  $60 \text{ \AA}$  以上であり、更に好ましくは  $70 \text{ \AA}$  以上である。

また、最大層厚を、本発明のポリエステル樹脂組成物中に薄板状に分散した層状化合物の層厚みの最大値であると定義すると、層状化合物の最大層厚の上限値は、 $2000 \text{ \AA}$  以下であり、好ましくは  $1800 \text{ \AA}$  以下であり、より好ましくは  $1500 \text{ \AA}$  以下である。最大層厚が  $2000 \text{ \AA}$  より大きいと、本発明のポリエステル樹脂組成物の機械的特性、表面外観のバランスが損なわれる場合がある。層状化合物の最大層厚の下限値は特に限定されないが、好ましくは  $100 \text{ \AA}$  より大きく、より好ましくは  $150 \text{ \AA}$  以上であり、更に好ましくは  $200 \text{ \AA}$  以上である。

層厚および層長さは、本発明のポリエステル樹脂組成物を加熱溶融した後に、熱プレス成形あるいは延伸成形して得られるフィルム、および溶融樹脂を射出成形して得られる薄肉の成形品等を、顕微鏡等を用いて撮影される像から求めることができる。

- 5     すなわち、いま仮に、X-Y面上に上記の方法で調製したフィルム、あるいは肉厚が約0.5～2mm程度の薄い平板状の射出成形した試験片を置いたと仮定する。上記のフィルムあるいは試験片をX-Z面あるいはY-Z面と平行な面で約50μm～100μm厚の超薄切片を切り出し、該切片を透過型電子顕微鏡などを用い、約4～10万倍以上の高倍率で観察して求められ得る。測定は、上記
- 10    の方法で得られた透過型電子顕微鏡の像上に置いて、100個以上の層状化合物を含む任意の領域を選択し、画像処理装置などで画像化し、計算機処理する事等により定量化できる。あるいは、定規などを用いて計測しても求めることもできる。

- 本発明の組成物に、さらにリン含有化合物及び／又はエポキシ化合物を配合す
- 15    ると、本発明の目的を達成することができる。

リン含有化合物としては、リン系安定剤及び／又はリン系難燃剤が挙げられる。

本発明で用いられるリン系安定剤は特に限定されることはなく、通常一般に用いられるリン系安定剤であり、代表的には、ホスファイト系化合物が挙げられる。

- 上記のホスファイト系化合物の具体例としては、トリス（フェニル）ホスファイト、ジブチルヒドロジェンホスファイト、トリス（オクチルフェニル）ホスファイト、トリス（ノニルフェニル）ホスファイト、トリス（デシル）ホスファイト、トリス（ドデシル）ホスファイト、トリス（テトラデシル）ホスファイト、トリス（ステアシル）ホスファイト、ビス（フェニル）オクチルホスファイト、ビス（フェニル）デシルホスファイト、ビス（フェニル）ドデシルホスファイト、
- 20    ビス（フェニル）テトラデシルホスファイト、ビス（オクチル）フェニルホスファイト、ビス（デシル）フェニルホスファイト、ビス（ドデシル）フェニルホスファイト、ビス（テトラデシル）フェニルホスファイト、ビス（ステアシル）フェニルホスファイト、テトラ（オクチル）ビスフェノールAジホスファイト、テトラ（デシル）ビスフェノールAジホスファイト、テトラ（ドデシル）ビスフェ
- 25

- ノールAジホスファイト、テトラ（ステアリル）ビスフェノールAジホスファイト、トリス（モノ、ジオクチルフェニルホスファイト）、トリス（モノ、ジノニルフェニルホスファイト）、トリス（モノ、ジドデシルフェニルホスファイト）、トリス（2，4-ジ-*t*-ブチルフェニル）ホスファイト、2，2-メチレンビス（4，6-ジ-*t*-ブチルフェニル）オクチルホスファイト、2，2-メチレンビス（4，6-ジ-*t*-ブチルフェニル）デシルホスファイト、2，2-メチレンビス（4，6-ジ-*t*-ブチルフェニル）ドデシルホスファイト、2，2-メチレンビス（4，6-ジ-*t*-ブチルフェニル）テトラデシルホスファイト、ビス（2，6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル）ペンタエリスリトール-*g*-ホスファイト、ビス（2，6-ジ-*t*-ブチル-4-エチルフェニル）ペンタエリスリトール-*g*-ホスファイト、ビス（2，6-ジ-*t*-ブチル-4-オクチルフェニル）ペンタエリスリトール-*g*-ホスファイト、ビス（2，6-ジ-*t*-ブチル-4-デシルフェニル）ペンタエリスリトール-*g*-ホスファイト、ビス（2，6-ジ-*t*-ブチル-4-ドデシルフェニル）ペンタエリスリトール-*g*-ホスファイト、ビス（2，4，6-トリ-*t*-ブチルフェニル）ペンタエリスリトール-*g*-ホスファイト、ビス（2，4-ジ-*t*-ブチルフェニル）ペンタエリスリトール-*g*-ホスファイト、ビス（ステアリル）ペンタエリスリトール-*g*-ホスファイト、ビス（オクチルフェニル）ペンタエリスリトール-*g*-ホスファイト、ビス（ノニルフェニル）ペンタエリスリトール-*g*-ホスファイト、ビス（デシルフェニル）ペンタエリスリトール-*g*-ホスファイト、ビス（ドデシルフェニル）ペンタエリスリトール-*g*-ホスファイト、ビス（テトラデシルフェニル）ペンタエリスリトール-*g*-ホスファイトなどが挙げられる。
- 熱安定性への効果、入手の容易さから、トリス（フェニル）ホスファイト、ビス（ノニルフェニル）ペンタエリスリトール-*g*-ホスファイト、ビス（ステアリル）ペンタエリスリトール-*g*-ホスファイト、ビス（2，4-ジ-*t*-ブチルフェニル）ペンタエリスリトール-*g*-ホスファイト、ビス（2，6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル）ペンタエリスリトール-*g*-ホスファイト、2，2-メチレンビス（4，6-ジ-*t*-ブチルフェニル）オクチルホスファイト、トリス（モノ、ジノニルフェニルホスファイト）、テトラ（ドデシル）ビスフェ

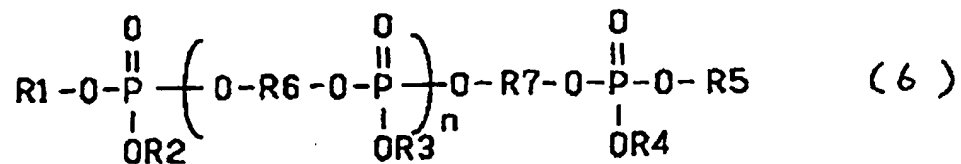
ノールAジホスファイト、ビス（フェニル）オクチルホスファイト、ビス（フェニル）デシルホスファイト、ビス（デシル）フェニルホスファイト、トリス（デシル）ホスファイトが挙げられる。

- 本発明のポリエステル樹脂組成物において、熱可塑性ポリエステル樹脂 100 重量部に対して、上記リン系安定剤の使用量の下限値は、0.001 重量部であり、好ましくは0.01 重量部であり、より好ましくは0.05 重量部であり、更に好ましくは0.1 重量部である。上限値は10 重量部であり、好ましくは5 重量部であり、より好ましくは2 重量部であり更に好ましくは1 重量部である。添加量の下限値が0.001 重量部より少ないと熱安定性の効果が得られ難くなり、上限値が10 重量部より多いと、機械的特性が損なわれる場合がある。

- 本発明で用いられるリン系難燃剤は特に限定されることはなく、通常一般に用いられるリン系難燃剤であり、代表的には、ホスフェート系化合物、ホスホネート系化合物、ホスフィネート系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、ホスホナイト系化合物、ホスフィナイト系化合物、ホスフィン系化合物等の有機リン系化合物や、赤リン系化合物が挙げられる。

- 上記の有機リン系化合物の具体例としては、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリ（2-エチルヘキシル）ホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、トリス（イソプロピルフェニル）ホスフェート、トリス（フェニルフェニル）ホスフェート、トリナフチルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、キシレニルジフェニルホスフェート、ジフェニル（2-エチルヘキシル）ホスフェート、ジ（イソプロピルフェニル）フェニルホスフェート、モノイソデシルホスフェート、2-アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、2-メタクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、ジフェニル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート、ジフェニル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート、メラミンホスフェート、ジメラミンホスフェート、メラミンピロホスフェート、トリフェニルホスフィンオキサイド、トリクレジルホスフィンオキサイド、メタンホスホン酸ジフェニル、フェニルホスホン酸ジエチルなどの他、下記一般式（6）で代表される

縮合リン酸エステル系化合物が挙げられる。

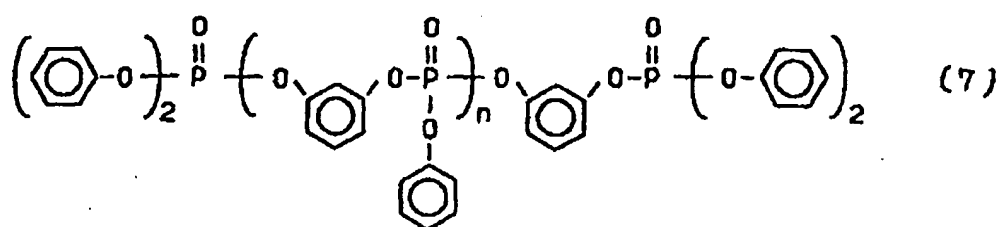


5

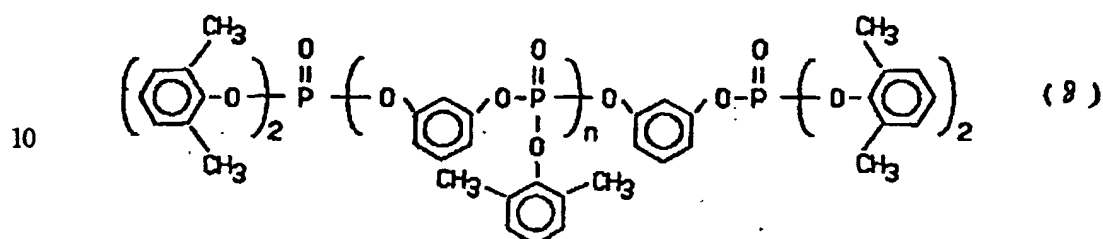
(式中、R1～R5は1価の芳香族基または脂肪族基、R6とR7は2価の芳香族基、nは0～15を示し、n個のR3およびR6はそれぞれ同一であっても異なってもよい。)

上記の縮合リン酸エステルの具体例としては、式(7)で表されるレゾルシノールポリフェニルホスフェート、式(8)で表されるレゾルシノールポリ(ジ-  
10 2,6-キシリル)ホスフェート、式(9)で表されるビスフェノールAポリクレジルホスフェート、式(10)で表されるハイドロキノンポリ(2,6-キシリル)ホスフェートならびにこれらの縮合物が挙げられる。

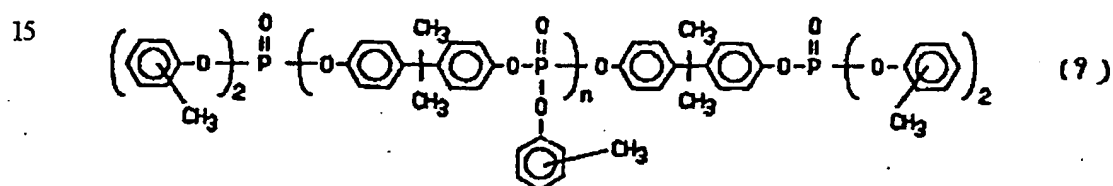
15



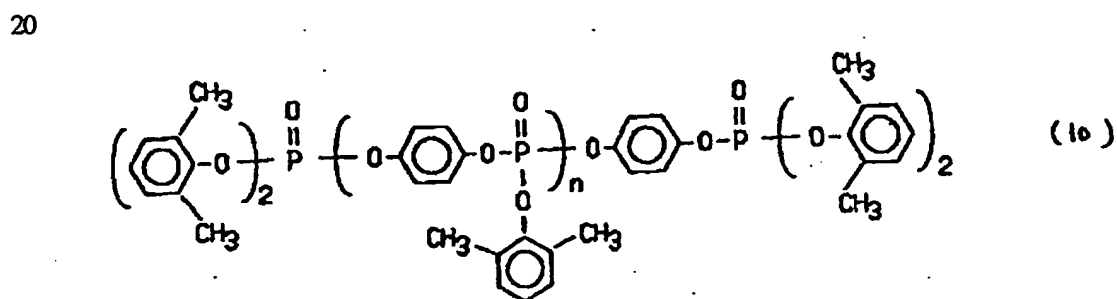
5



10



15



20

25

上記式 (7) ~ (10) において、 $n$  は 0 ~ 15 である。

また、本発明で用いられる赤リン系化合物としては、未処理の赤リンのみでなく、熱硬化性樹脂被膜、金属水酸化物被膜、金属メッキ被膜から成る群より選ばれる 1 種以上の化合物被膜により処理された赤リン系化合物も好適に使用される。

熱硬化性樹脂被膜の熱硬化性樹脂としては、赤リンを被膜できる樹脂であれば特に制限はなく、例えば、フェノールーホルマリン系樹脂、尿素ーホルマリン系樹脂、メラミンーホルマリン系樹脂、アルキッド系樹脂などが挙げられる。金属水酸化物被膜の金属水酸化物としては、赤リンを被膜できる樹脂であれば特に制限はなく、例えば、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水酸化チタン等が挙げられる。金属メッキ被膜の金属としては、赤リンを被膜できる樹脂であれば特に制限はなく、例えば、Fe、Ni、Co、Cu、Zn、Mn、Ti、Zr、Alまたはこれらの合金等が挙げられる。更に、これらの被膜は2種以上組み合わせて、あるいは2種以上に積層されていてもよい。

10 以上のリン系難燃剤は単独で、あるいは2種以上組み合わせて使用され得る。

上記のリン系難燃剤の中で好ましい例としては、ホスフェート系化合物、ホスホネート系化合物、ホスフィネート系化合物等のリン酸エステル系化合物および赤リン系化合物が挙げられる。

本発明の難燃性ポリエステル樹脂組成物において、熱可塑性ポリエステル樹脂  
15 100重量部に対して、リン系難燃剤の使用量の下限値はリン量換算値として、0.01重量部であり、好ましくは0.05重量部であり、より好ましくは0.1重量部であり、更に好ましくは0.2重量部であり、特に好ましくは0.5重量部である。上限値はリン量換算値として15重量部であり、好ましくは10重量部であり、より好ましくは8重量部であり更に好ましくは5重量部である。添加量が0.01重量部より少ないと難燃効果が得られ難くなり、15重量部より多いと機械的特性が損なわれる場合がある。

本発明で用いられるエポキシ化合物は特に限定されることはなく、ビスフェノールAとエピクロルヒドリン等の反応により合成されるビスフェノールA型エポキシ樹脂、同様の反応により合成されるビスフェノールF型エポキシ樹脂、ノボラック樹脂とエピクロルヒドリン等の反応により合成されるノボラック型エポキシ樹脂、多価の脂肪族、脂環式、芳香族アルコールとエピクロルヒドリンとの反応により合成されるグリシジルエーテル化合物、不飽和基を複数個有する脂肪族もしくは脂環式化合物を酢酸と過酢酸とでエポキシ化して得られるエポキシ化合物、多価の脂肪族、脂環式、芳香族アミンとエピクロルヒドリンとの反応により



合成されるグリシジルアミン化合物、含窒素ヘテロ環を複数個有する化合物とエピクロヒドリンとの反応により合成して得られるエポキシ化合物などが挙げられる。

- 耐熱性の効果の点から、本発明で用いられるエポキシ化合物の分子中に含まれるエポキシ基は2個以上が好ましく、また、分子中にエステル結合を有しないほうが好ましい。

- 上記エポキシ化合物の具体例としては、例えばエピコート828、エピコート1001、エピコート152（共に登録商標、油化シェルエポキシ株式会社）等のエポキシ樹脂、デナコールEM-125、デナコールEX-1101、デナコールEX-1102、デナコールEX-1103（共に登録商標、長瀬化成工業株式会社）等のエポキシエマルジョン、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、テトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、等のアルキレングリコールジグリシジルエーテル化合物、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリブタンジオールジグリシジルエーテル、ポリネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ポリテトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、等のポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル化合物、レゾルシンジグリシジルエーテル、エリスリットポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、ヒドロキノンジグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ソルビタンポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ビスフェノールSジグリシジルエーテル、ジグリシジルアミン、テトラグリシジル4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、ジグリシジルアニリン、トリグリシジルトリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、等が挙げられる。これらは単独あるいは2種以上組み合わせて用いられ得る。

上記エポキシ化合物のエポキシ当量は、好ましくは700以下、より好ましくは500以下、更に好ましくは300以下である。エポキシ当量が700を超え

ると、耐湿熱性が劣る場合がある。

本発明のポリエステル樹脂組成物において、熱可塑性ポリエステル樹脂 100 重量部に対して、上記エポキシ化合物の使用量の下限値は、0.01 重量部であり、好ましくは 0.05 重量部であり、より好ましくは 0.1 重量部であり、更に好ましくは 0.3 重量部である。上限値は 30 重量部であり、好ましくは 20 重量部であり、より好ましくは 10 重量部であり、更に好ましくは 5 重量部である。添加量の下限値が 0.01 重量部より少ないと熱安定性の効果が得られ難くなり、上限値が 30 重量部より多いと、機械的特性や成形品の表面が損なわれる場合がある。

- 10 本発明のポリエステル樹脂組成物の製造方法は特に制限されるものではなく、例えば、熱可塑性ポリエステル樹脂、ポリエーテル化合物で処理した層状化合物、並びに、必要によりリン含有化合物及び／又はエポキシ化合物を、種々の一般的な混練機を用いて溶融混練する方法をあげることができる。混練機の例としては、一軸押出機、二軸押出機、ロール、バンバリーミキサー、ニーダーなどが挙げられ、特に、剪断効率の高い混練機が好ましい。特にニーディングディスク部を有する噛み合い型 2 軸押出機が、層状化合物の分散性の点から好ましい。混練する順番は特に限定されず、熱可塑性ポリエステル樹脂、ポリエーテル化合物で処理した層状化合物、並びに、必要によりリン含有化合物及び／又はエポキシ化合物を上記の混練機に一括投入して溶融混練してもよく、あるいは熱可塑性ポリエステル樹脂と層状化合物を混練した後にリン含有化合物及び／又はエポキシ化合物を添加混練してもよく、また、予め溶融状態にした熱可塑性ポリエステル樹脂に層状化合物、並びに、必要によりリン含有化合物及び／又はエポキシ化合物を添加混練しても良い。

- 25 ポリエステル樹脂組成物を製造する際に、溶融混練後にポリエステル樹脂を高分子量化する工程を行うと本発明の目的を達成することができる。

上記溶融混練で得られるものの中には主として、熱可塑性ポリエステル樹脂、微分散化した層状化合物およびポリエーテル化合物を含む。微分散化した層状化合物を含むことによって表面外観に悪影響を及ぼすことなく樹脂の機械的特性や反りを改善させることができる一方、ポリエーテル化合物を含んだままであると

熔融加工時の熱安定性は必ずしも充分であるとはいえず、特に熔融状態で滞留した場合には樹脂の低分子量化によって機械的特性が低下する場合があります。それを抑制する目的から、熔融混練後に高分子量化を行うことが好ましい。

高分子量化の方法は特に限定されず、通常一般に行われる熱可塑性ポリエステル樹脂の重合方法によってなし得る。その様な方法としては、例えば、熔融混練で得られた物を重合反応機内に投入した後、熔融状態のまま攪拌しながら系を減圧する事によって熔融重縮合反応を行う方法、あるいは、熔融混練した物を冷却ペレット化し、予備結晶化および乾燥した後、150℃～融点以下に加熱して固相重合する方法等が挙げられる。好ましくは、減圧下で加熱することにより熔融重縮合反応を行う方法が好ましい。この場合の系の気圧としては、0.01MPa～1.2MPaが好ましく、0.01MPa～0.7MPaがより好ましい。また、温度としては、融点～350℃が好ましく、融点～320℃がより好ましい。用いる重合機の構造や攪拌装置の種類にもよるが、このような条件を、例えば、0.2～5時間程度維持することにより高分子量化を達成できる。

樹脂の高分子量化に必要な重合触媒は、原料である熱可塑性ポリエステル樹脂に既に含有されているが、必要に応じて、金属酸化物、炭酸塩、酢酸塩、及びアルコール等1種または2種以上を新たに添加して使用することもできる。また、その他の方法としては、上記熔融混練工程で用いられる混練機のスクリー構成、シリンダーの長さ、脱気設備などの混練機の構造、および混練温度や滞留時間などの混練条件などが熱可塑性ポリエステル樹脂の高分子量化に適したものである場合、混練機中で高分子量化を行うことができる。この方法であれば、ポリエステル樹脂組成物の製造をより効率的に行うことができるばかりでなく、顔料や染料、熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、滑剤、可塑剤、難燃剤および帯電防止剤等の各種副原料を加えることができるので、製造工程の簡略化にも繋がり好ましい。

本発明のポリエステル樹脂組成物には、必要に応じて、ポリブタジエン、ブタジエン-スチレン共重合体、アクリルゴム、アイオノマー、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体、天然ゴム、塩素化ブチルゴム、 $\alpha$ -オレフィンの単独重合体、2種以上の $\alpha$ -オレフィンの共重合体（ラ

- ンダム、ブロック、グラフトなど、いずれの共重合体も含み、これらの混合物であっていても良い)、またはオレフィン系エラストマーなどの耐衝撃性改良剤を添加することができる。これらは無水マレイン酸等の酸化合物で変性されていても良い。また、機械的特性、熱安定性などの特性を損なわない範囲で、他の任意の樹脂、例えば、不飽和ポリエステル樹脂、ポリエステルカーボネート樹脂、液晶ポリエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂、ゴム質重合体強化スチレン系樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリサルフォン樹脂、及びポリアリレート樹脂等を単独または2種以上組み合わせて使用し得る。
- 5 更に、本発明のポリエステル樹脂組成物には、目的に応じて、顔料や染料、紫外線吸収剤、光安定剤、滑剤、可塑剤、難燃剤および帯電防止剤等の添加剤を添加することができる。
- 本発明のポリエステル樹脂組成物は、射出成形や熱プレス成形で成形しても良く、ブロー成形にも使用できる。
- 15 本発明のポリエステル樹脂組成物は各種の成形法により種々の形態、例えば各種成形品、シート、パイプ、ボトル等に成形することができる。また、本発明のポリエステル樹脂組成物は、高度な難燃性、成形流動性、外観、機械的特性および耐熱性に優れる為、例えば、自動車部品、家庭用電気製品部品、精密機械部品、家庭日用品、包装・容器資材、磁気記録テープ基材、その他一般工業用資材に好適に用いられる。
- 20

#### 発明を実施するための最良の形態

以下実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

- 25 実施例、及び比較例で使用する主要原料を以下にまとめて示す。尚、特に断らない場合は、原料の精製は行っていない。

#### (原料)

・熱可塑性ポリエステル樹脂：ポリエチレンテレフタレート樹脂(鐘紡(株)のベルベットEFG85A、対数粘度( $\eta_{inh}$ )=0.85(dl/g)、以降P

ETと称す)、ポリブチレンテレフタレート樹脂(KOLON社製のKP210、以降PBTと称す)を用いた。

- ・層状化合物: モンモリロナイト(クニミネ工業(株)のクニピアF、以降クニピアFと称す)および膨潤性雲母(コープケミカル(株)のソマシフME100、以降ME100と称す)を用いた。

・ポリエーテル化合物: プレンマーADE400、プレナーPDT800、ユニオックスMM500(以上、日本油脂(株))、PEG400、PEG4000S、NC-3(以上、三洋化成(株))を用いた。本発明で用いたポリエーテル化合物の構造、水酸基価および水に対する溶解度を表1に示す。

10

表1

商品名	構造	水酸基価	水溶性(*1)
		mgKOH/g	g
プレナーADE400	ポリエチレングリコールジアクリレート	~0	≥100
ユニオックスMM500	ポリエチレングリコールジメチルエーテル	2.8	≥100
NC-3	ポリエチレングリコールアリルメチルエーテル	7.4	≥100
PEG4000S	分子量約4000のポリエチレングリコール	34.5	≥100
PEG400	分子量約400のポリエチレングリコール	275	≥100
プレナーPDT800	ポリテトラメチレングリコールジメタクリレート	~0	≤1

(\*1): イオン交換水100gと混合した時に、相分離する量を目視で評価した。

- さらに、主鎖にビスフェノールA単位を含有するポリエチレングリコール(東邦化学(株)のビスオール18ENおよびビスオール10EN)、ポリエチレングリコール(三洋化成(株)のPEG400およびPEG1000)も用いた。

- ・ガラス繊維: 日本電気硝子(株)のT-195H(以降GFと称す)を用いた。
- ・リン系安定剤: ビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトール-ジホスファイト(旭電化(株)のアデカスタブPEP36(安定剤C-1と称す))、2,2-メチレンビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)オクチルホスファイト(旭電化(株)のアデカスタブHP10(安定剤C

ー2と称す) )、ビス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル) ペンタエリスリトール-ジホスファイト(旭電化(株) のアデカスタブ2112(安定剤C-3と称す) )を用いた。

・リン系難燃剤: フェノール樹脂被覆赤リン(磷化学工業(株) のノーバエクスル140、以降難燃剤F-1と称す)(平均粒子径25~35 $\mu$ m)、ビスフェノールAビス(ジクレジル) ホスフェート(大八化学(株) のCR747(以降難燃剤F-2と称す)、レゾルシノールビス(ジ-2, 6-キシリル) ホスフェート(大八化学(株) 製のPX200、以降難燃剤F-3と称す)、メラミンピロホスフェート(ブッデンハイム社のBUDIT311、以降難燃剤F-4と称す)を用いた。

・メラミンシアヌル酸付加物: 日産化学(株) のMC440(以降MC440と称す)を用いた。

・エポキシ化合物: ビスフェノールA型エポキシ樹脂(油化シェルエポキシ(株) のエピコート828)(エポキシ化合物D-1と称す) およびオークレゾールノボラック型エポキシ樹脂(東都化成(株) のエポトートYDCN704P)(エポキシ化合物D-2と称す)を用いた。

#### (水酸基価)

表1に記載の量のポリエーテル化合物を精秤し、無水酢酸/ピリジン(1/4 w t) 溶液で溶解する。溶解後、約98℃×約1時間加熱する。ついで少量の水を加えて更に10分間加熱することによって過剰の無水酢酸を分解させる。冷却した後、フェノールフタレイン指示薬を加え、N/2水酸化カリウム標準溶液で滴定する。微紅色が30秒間持続する点を終点とした。

なお、表1中の水酸基価で「~0」は0に近いことを示す。

#### 25 (水に対する溶解度)

イオン交換水100gを攪拌しながらポリエーテル化合物を徐々に添加した。目視で観察し、ポリエーテル化合物が相分離する量を溶解度とした。

#### (分散状態の測定)

厚み50~100 $\mu$ mの超薄切片を用いた。透過型電子顕微鏡(日本電子JE

M-1200EX)を用い、加速電圧80kVで倍率4万～100万倍で層状化合物の分散状態を観察撮影した。TEM写真において、100個以上の分散粒子が存在する任意の領域を選択し、層厚、層長、粒子数([N]値)、等価面積円直径[D]を、目盛り付きの定規を用いた手計測またはインタークエスト社の画像解析装置PIASIIIを用いて処理する事により測定した。

等価面積円直径[D]はインタークエスト社の画像解析装置PIASIIIを用いて処理する事により測定した。[N]値の測定は以下のようにして行った。まず、TEM像上で、選択した領域に存在する層状化合物の粒子数を求めた。これとは別に、層状化合物に由来する樹脂組成物の灰分率を測定した。上記粒子数を灰分率で除し、面積 $100\mu\text{m}^2$ に換算した値を[N]値とした。平均層厚は個々の層状化合物の層厚の数平均値、最大層厚は個々の層状化合物の層厚の中で最大の値とした。分散粒子が大きく、TEMでの観察が不適当である場合は、光学顕微鏡(オリンパス光学(株)製の光学顕微鏡BH-2)を用いて上記と同様の方法で[N]値を求めた。ただし、必要に応じて、サンプルはLINKAM製のホットステージTHM600を用いて250～270℃で熔融させ、熔融状態のまま分散粒子の状態を測定した。板状に分散しない分散粒子のアスペクト比は、長径/短径の値とした。ここで、長径とは、顕微鏡像等において、対象となる粒子の外接する長方形のうち面積が最小となる長方形を仮定すれば、その長方形の長辺を意図する。また、短径とは、上記最小となる長方形の短辺を意図する。平均アスペクト比は個々の層状化合物の層長と層厚の比の数平均値とした。

#### (曲げ特性)

表1～11では、ポリエステル樹脂組成物を乾燥(140℃、5時間)した。型締圧75tの射出成形機(東芝機械(株)製、IS-75E)を用い、樹脂温度250～270℃で、寸法約 $10\times 100\times 6\text{mm}$ の試験片を射出成形した。

ASTM D-790に従い、得られた試験片の曲げ強度および曲げ弾性率を測定した。

表12～22では、ポリエステル樹脂組成物を乾燥(140℃、5時間)した。型締圧80tの射出成形機を用い、シリンダー温度250～280℃にて、厚み約6.4mm、幅約12.7mm、長さ約127mmの試験片を作製した。得ら

れた試験片の曲げ特性を、ASTM D-790に従って測定した。

表23～27では、ポリエステル樹脂組成物を乾燥（140℃、5時間）した。型締圧80tの射出成形機を用い、樹脂温度250～270℃で、寸法約10×100×6mmの試験片を射出成形した。ASTM D-790に従い、得られた試験片の曲げ強度および曲げ弾性率を測定した。

（溶融熱安定性）

射出成形機のシリンダー内で250～270℃で5分間又は15分間滞留した後に、上記と同条件で試験片を得、曲げ強度を測定した。

（溶融状態で滞留後の流動性）

- 10 本発明のポリエステル樹脂組成物を乾燥（140℃、5時間）した。島津製作所（株）のフローテスターを用い、PET系は温度280℃、PPT系は温度270℃、PBT系は温度260℃、それぞれ荷重100kgの条件でB法フロー値を測定し、滞留時間経時変化を調べた。この試験では、B法フロー値の変化が小さいほど好ましい。

- 15 （耐湿熱性）

121℃、100%Rhに設定したプレッシャークッカーで本発明のポリエステル樹脂組成物の試験片を30時間高温高湿処理し、ASTM D-790に従って曲げ強度を測定した。

（反り）

- 20 本発明のポリエステル樹脂組成物を乾燥（140℃、5時間）した後、型締圧80tの射出成形機を用い、金型温度120℃、シリンダー温度250～280℃にて、寸法約120×120×1mmの平板状試験片を作製した。平面上に上記の平板状試験片を置き、試験片の4隅の内の1カ所を押さえ、残り3隅の内、平面からの距離が最も大きい値を隙間ゲージやノギス等を用いて測定した。4隅  
25 それぞれを押さえ、得られた反り値の平均値を求めた。反り値は小さいほど優れている。

（表面光沢）

反りと同条件で成形した平板状試験片の表面光沢を測定した。ERICHSEN社のミニグロスマスターを用い、反射角60°で測定した。標準板50%に対





## (製造例 2)

反応機にジメチルテレフタレート (DMT)、DMT 100 重量部に対し、76 重量部のプロピレングリコール、0.003 重量部のヒンダードフェノール系安定剤 (旭電化 (株) アデカスタブ AO60、以降 AO60 と称す) および 0.00025 重量部の  $Ti(OBu)_4$  を投入し、反応温度約 150~200℃で攪拌して DMT とプロピレングリコールをエステル交換させた。その後、0.00025 重量部の  $Sb_2O_3$  を添加し、反応温度 270~280℃、減圧下 (0.8~5.0 torr (0.107~0.665 MPa)) で熔融重縮合を行い、ポリプロピレンテレフタレート (PPT) 樹脂を得た。

10

## (実施例 1~7)

表 3 に示す重量比の PET、製造例 1 で得た層状化合物 (A-1~A-6) および AO60 を二軸押出機 (日本製鋼 (株) 製、TEX44) を用いて熔融混練することによりポリエステル樹脂組成物を得、評価した。結果を表 3 に示す。

15

表 3

	実施例						
	1	2	3	4	5	6	7
PET(重量部)	100	100	100	100	100	100	100
A-1(重量部)	20	50					
A-2(重量部)			30				
A-3(重量部)				20			
A-4(重量部)					20		
A-5(重量部)						20	
A-6(重量部)							30
[D]≤3000Åの比率(%)	58	45	65	50	42	22	51
[D]の平均値(Å)	2380	3260	2050	2970	3520	4830	2940
[N](個/wt%・100μ <sup>2</sup> )	50	46	57	46	42	31	47
平均アスペクト比	57	37	62	42	36	15	44
平均層厚(Å)	280	360	230	320	380	470	310
最大層厚(Å)	1280	1490	1100	1560	1680	1960	1550
灰分率(wt%)	10.1	20.3	10.1	10.2	10.2	10.3	10.6
曲げ弾性率(MPa)	4990	6450	5100	4850	4780	4570	4840
曲げ強度(MPa)	105	112	104	104	102	100	103
5分滞留後の曲げ強度(MPa)	100	103	95	99	95	92	90
反り(mm)	3.5	2.7	3.4	3.6	4.0	4.5	3.8
光沢(%)	82	84	83	82	80	78	81

## 5 (比較例1～6)

表4に示す重量比のPET、製造例1で得た層状化合物(B-1～B-3)、ME100、クニピアF、GFおよびAO60を実施例1と同様に熔融混練し、評価した。結果を表4に示す。

表 4

	比較例					
	1	2	3	4	5	6
PET(重量部)	100	100	100	100	100	100
ME100(重量部)	11					
クニピアF(重量部)		11				
B-1(重量部)			20			
B-2(重量部)				20		
B-3(重量部)					30	
GF(重量部)						11
[D] ≤ 3000 Å の比率 (%)	0	0	56	43	50	測定せず
[D] の平均値 (Å)	24200	24800	2660	3490	2990	〃
[N] (個 / wt%・100 μ <sup>2</sup> )	5	4	41	35	45	〃
平均アスペクト比	1.5(*1)	1.5(*1)	47	38	42	〃
平均層厚 (Å)	約 3 万 (*2)	約 3 万 (*2)	300	380	320	〃
最大層厚 (Å)	約 90 万 (*3)	約 90 万 (*3)	1240	1450	1560	〃
灰分率 (wt%)	10.3	10.0	10.1	10.2	10.2	10.3
曲げ弾性率 (MPa)	3660	3540	4560	4510	4430	5350
曲げ強度 (MPa)	116	114	104	102	100	122
5分滞留後の曲げ強度 (MPa)	113	103	成形不 可(*4)	成形不 可(*4)	成形不 可(*4)	115
反り (mm)	測定不 可(*5)	測定不 可(*5)	3.5	3.8	4.0	16.2
光沢 (%)	測定不 可(*5)	測定不 可(*5)	80	79	79	51

(\*1): 板状に分散しなかったので、分散粒子の長径／短径比とした。

(\*2): 板状に分散しなかったので、分散粒子の短径の数平均値とした。

(\*3): 板状に分散しなかったので、分散粒子の短径の最大値とした。

(\*4): 滞留後の粘度が著しく低下したので成形不可であった。

(\*5): 成形品が著しく変形したために測定不可であった。

- 表4よりME100やクニピアFはポリエーテル化合物で処理をしないと薄片状に微分散しないために曲げ特性は改善されずまた良好な平板状試験片は得られなかった。水酸基価が30mg KOH/gよりも大きいポリエーテル化合物(PEG400、PEG4000S)で処理した場合(B-1~B-3)では、曲げ
- 5 特性は改善されるものの、熔融状態で滞留すると曲げ強度が著しく低下したり、成形ができないほどに粘度が低下するなど、熱安定性が著しく低かった。GFでは反りや光沢度が損なわれた。従って、比較例ではバランスに優れるものは得られなかった。

10 (実施例8、9)

表5に示す重量比のPBT、製造例1で得た層状化合物(A-1、A-3)およびAO60を実施例1と同様に熔融混練し、ポリエステル樹脂組成物を得、評価した。結果を表5に示す。

15 (比較例7、8)

表5に示す重量比のPBT、製造例1で得た層状化合物(B-1)、ME100およびAO60を実施例1と同様に熔融混練し、評価した。結果を表5に示す。

表 5

	実施例		比較例	
	8	9	7	8
PBT(重量部)	100	100	100	100
A-1(重量部)	20			
A-3(重量部)		20		
ME100(重量部)			11	
B-1(重量部)				20
[D] ≤ 3000 Å の比率 (%)	54	48	0	52
[D] の平均値 (Å)	2640	3100	24200	2860
[N] (個 / wt% · 100 μ <sup>2</sup> )	46	41	5	37
平均アスペクト比	52	38	1.5(*1)	44
平均層厚 (Å)	290	340	約 3 万(*2)	330
最大層厚 (Å)	1340	1610	約 90 万(*3)	1350
灰分率 (wt%)	10.1	10.4	10.1	10.2
曲げ弾性率 (MPa)	4720	4590	2960	4670
曲げ強度 (MPa)	105	104	110	105
5分滞留後の曲げ強度 (MPa)	98	95	104	成形不可(*4)
反り (mm)	3.1	3.5	11.2	3.2
光沢 (%)	82	80	70	81

- 5 表 5 より、ME 1 0 0 はポリエーテル化合物で処理をしないと薄片状に微分散しないために曲げ特性は改善されずまた良好な平板状試験片は得られなかった。水酸基価が 3 0 m g K O H / g よりも大きいポリエーテル化合物 (P E G 4 0 0) で処理した場合 (B-1) では、曲げ特性は改善されるものの、熱安定性が著しく低くバランスに優れるものは得られなかった。

10

(実施例 1 0、1 1)

表 6 に示す重量比の製造例 2 で得た P P T、製造例 1 で得た層状化合物 (A-

1、A-3) およびAO60を実施例1と同様に熔融混練し、ポリエステル樹脂組成物を得、評価した。結果を表6に示す。

(比較例9、10)

- 5 表6に示す重量比の製造例2で得たPPT、製造例1で得た層状化合物(B-1)、ME100およびAO60を実施例1と同様に熔融混練し、評価した。結果を表6に示す。

表6

10

	実施例		比較例	
	10	11	9	10
PPT(重量部)	100	100	100	100
A-1(重量部)	20			
A-3(重量部)		20		
ME100(重量部)			11	
B-1(重量部)				20
[D] ≤ 3000 Å の比率 (%)	55	50	0	52
[D] の平均値 (Å)	2610	3040	25400	2750
[N] (個 / wt% · 100 μ <sup>2</sup> )	48	43	4	41
平均アスペクト比	56	41	1.5(*1)	44
平均層厚 (Å)	280	330	約 3 万(*2)	360
最大層厚 (Å)	1320	1600	約 90 万(*3)	1350
灰分率 (wt%)	10.1	10.4	10.1	10.2
曲げ弾性率 (MPa)	4410	4350	3250	4390
曲げ強度 (MPa)	105	104	115	104
5分滞留後の曲げ強度 (MPa)	99	95	109	成形不可(*4)
反り (mm)	3.5	3.6	11.2	3.8
光沢 (%)	84	82	71	82

表6より、ME100はポリエーテル化合物で処理をしないと薄片状に微分散しないために曲げ特性は改善されずまた良好な平板状試験片は得られなかった。水酸基価が30mg KOH/gよりも大きいポリエーテル化合物(PEG400)で処理した場合(B-1)では、曲げ特性は改善されるものの、熱安定性が著しく低くバランスに優れるものは得られなかった。

### 製造例3

イオン交換水と層状化合物を混合した。ついでポリエーテル化合物を添加して15～30分間混合を続ける事によって処理した。その後、粉体化してポリエーテル化合物で処理した層状化合物(粘土A-7～A-14および粘土B-4～B-6)を得た。製造例で用いた原料の重量比を表7に示す。

表7

	A-7	A-8	A-9	A-10	A-11	A-12	A-13	A-14	B-4	B-5	B-6
イオン交換水	100										
ME100	8	8	8	8	8	8	8		8	8	
クニピアF								5			5
ビスオール18EN	4	2.5	1.6	0.8				2.5			
ビスオール10EN					4.8	3	1.3				
PEG1000									4		4
PEG400										4	

### 実施例12～20

表8に示す重量比のPETおよび製造例3で得た層状化合物(A-7～A-14)と樹脂100重量部に対して0.2重量部のAO60を二軸押出機(日本製鋼(株)製、TEX44)を用いて熔融混練することによりポリエステル樹脂組成物を得、評価した。結果を表8に示す。



表 8.

	実施例								
	12	13	14	15	16	17	18	19	20
PET(重量部)	100								
粘土A-7(重量部)	15								
粘土A-8(重量部)		13.5							
粘土A-9(重量部)			12	28					
粘土A-10(重量部)					11				
粘土A-11(重量部)						18			
粘土A-12(重量部)							18		
粘土A-13(重量部)								16	
粘土A-14(重量部)									15
灰分率(wt%)	9.1	9.3	9.2	18.1	9.1	9.5	11.1	11.7	9.1
[D] ≤ 3000 Å の比率(%)	89	85	76	70	67	69	51	35	73
[D] の平均値(Å)	1130	1210	1840	2080	2230	2350	3420	4170	2290
[N](個/wt%・100 μ <sup>2</sup> )	130	122	94	86	80	75	58	46	85
平均アスペクト比	135	116	101	92	88	85	64	51	88
平均層厚(Å)	88	101	116	134	145	148	228	345	140
最大層厚(Å)	360	410	520	600	650	670	940	1520	680
曲げ弾性率(MPa)	5700	5740	5810	8020	5910	5400	5010	4850	4900
曲げ強度(MPa)	110	115	113	124	115	103	98	91	98
5分滞留後の曲げ強度(MPa)	86	97	98	105	100	80	78	75	77
反り(mm)	2.1	2.2	2.2	1.3	2.2	2.1	3.8	4.1	3.2
光沢度(%)	91	92	90	89	90	86	82	81	84

## 5 比較例 11 ~ 16

表 9 に示す重量比の PET、製造例 3 で得た層状化合物 (B-4 ~ B-6)、ME100、クニピア F、ガラス繊維 (日本電気硝子 (株) の T-195H) および AO60 を実施例 12 と同様に熔融混練し、評価した。結果を表 9 に示す。

表 9

	比較例					
	11	12	13	14	15	16
PET(重量部)	100					
ME100(重量部)	10					
クニピアF(重量部)		10				
粘土B-4(重量部)			18			
粘土B-5(重量部)				18		
粘土B-6(重量部)					24	
GF(重量部)						10
灰分率(wt%)	9.3	8.8	10.1	10.0	10.8	9.1
[D] ≤ 3000 Å の比率(%)	0	0	55	42	40	測定せず
[D] の平均値(Å)	24200	25800	2670	3510	3890	〃
[N](個/wt%・100 μ <sup>2</sup> )	5	3	40	33	31	〃
平均アスペクト比	1.5(*1)	1.5(*1)	48	37	34	〃
平均層厚(Å)	約 3 万 (*2)	約 3 万 (*2)	310	390	410	〃
最大層厚(Å)	約 90 万 (*3)	約 90 万 (*3)	1250	1460	1680	〃
曲げ弾性率(MPa)	3650	3780	4550	4500	4180	5250
曲げ強度(MPa)	115	110	104	103	89	120
5分滞留後の曲げ強度(MPa)	109	98	成形不可(*4)	成形不可(*4)	成形不可(*4)	114
反り(mm)	測定不可(*5)	測定不可(*5)	3.5	3.8	4.8	16.2
光沢度(%)	測定不可(*5)	測定不可(*5)	80	79	75	51

(\*1): 板状に分散しなかったので、分散粒子の長径／短径比とした。

(\*2): 板状に分散しなかったので、分散粒子の短径の数平均値とした。

(\*3): 板状に分散しなかったので、分散粒子の短径の最大値とした。

(\*4): 滞留後の粘度が著しく低下したので成形不可であった。

(\*5): 成形品が著しく変形したために測定不可であった。

表 9 より、ME 1 0 0 やクニピア F はポリエーテル化合物で処理しない場合、  
曲げ特性は改善されずまた良好な平板状試験片は得られなかった。環状炭化水素  
基を有しないポリエーテル化合物（PEG 4 0 0、PEG 1 0 0 0）で処理した  
場合、成形後の曲げ特性は改善されるものの熔融滞留すると著しく低下し、熱安  
5 定性が低かった。ガラス繊維では反りや光沢度が損なわれた。従って、比較例 1  
1 ～ 1 6 はバランスに優れるものは得られなかった。

#### 実施例 2 1、2 2

表 1 0 に示す重量比の P B T、製造例 3 で得た層状化合物（A-8 および A-  
10 1 0）および A O 6 0 を実施例 1 2 と同様に熔融混練し、ポリエステル樹脂組成  
物を得、評価した。結果を表 1 0 に示す。

#### 比較例 1 7、1 8

表 1 0 に示す重量比の P B T、製造例 3 で得た層状化合物（B-4）、ME 1  
15 0 0 および A O 6 0 を実施例 1 2 と同様に熔融混練し、評価した。結果を表 1 0  
に示す。

表 10

	実施例		比較例	
	21	22	17	18
PBT(重量部)	100	100	100	100
粘土A-8(重量部)	13.5			
粘土A-10(重量部)		11		
ME100(重量部)			10	
粘土B-4(重量部)				18
灰分率(wt%)	9.3	9.1	9.3	10.1
[D] ≤ 3000 Å の比率(%)	82	64	0	52
[D] の平均値(Å)	1280	2450	25000	2850
[N] (個/wt%・100 μ <sup>2</sup> )	116	76	4	38
平均アスペクト比	108	80	1.5(*1)	43
平均層厚(Å)	121	167	約 3 万(*2)	330
最大層厚(Å)	430	700	約 90 万(*3)	1320
曲げ弾性率(MPa)	4820	4850	2950	4660
曲げ強度(MPa)	115	118	110	105
5分滞留後の曲げ強度(MPa)	99	103	104	成形不可(*4)
反り(mm)	2.0	2.0	10.9	3.1
光沢度(%)	92	90	78	82

(\*1): 板状に分散しなかったので、分散粒子の長径/短径比とした。

(\*2): 板状に分散しなかったので、分散粒子の短径の数平均値とした。

(\*3): 板状に分散しなかったので、分散粒子の短径の最大値とした。

(\*4): 滞留後の粘度が著しく低下したので成形不可であった。

- 5 表 10 より、ME100 はポリエーテル化合物で処理しない場合、曲げ特性は改善されずまた良好な平板状試験片は得られなかった。環状炭化水素基を有しないポリエーテル化合物 (PEG1000) で処理した場合、成形後の曲げ特性は改善されるものの熔融滞留すると著しく低下し、熱安定性が低かった。従って、

比較例 17、18 はバランスに優れるものは得られなかった。

#### 実施例 23、24

表 11 に示す重量比の製造例 2 で得た PPT、製造例 3 で得た層状化合物 (A  
5 -8 および A-10) および AO60 を実施例 12 と同様に熔融混練し、ポリエ  
ステル樹脂組成物を得、評価した。結果を表 11 に示す。

#### 比較例 19、20

表 11 に示す重量比の製造例 2 で得た PPT、製造例 3 で得た層状化合物 (B  
10 -4)、ME100 および AO60 を実施例 12 と同様に熔融混練し、評価した。  
結果を表 11 に示す。

表 1 1

	実施例		比較例	
	23	24	19	20
PPT(重量部)	100	100	100	100
粘土A-8(重量部)	13.5			
粘土A-10(重量部)		11		
ME100(重量部)			10	
粘土B-4(重量部)				18
灰分率(wt%)	9.2	9.2	9.3	10.2
[D] ≤ 3000 Å の比率(%)	83	66	0	53
[D] の平均値(Å)	1250	2340	25000	2740
[N](個/wt%・100 μ <sup>2</sup> )	118	78	4	40
平均アスペクト比	111	84	1.5(*1)	45
平均層厚(Å)	119	151	約 3 万(*2)	380
最大層厚(Å)	430	680	約 90 万(*3)	1320
曲げ弾性率(MPa)	5330	5380	3210	4380
曲げ強度(MPa)	112	117	114	105
5分滞留後の曲げ強度(MPa)	98	103	108	成形不可(*4)
反り(mm)	1.9	2.0	11.1	3.7
光沢度(%)	92	90	78	84

(\*1): 板状に分散しなかったので、分散粒子の長径/短径比とした。

(\*2): 板状に分散しなかったので、分散粒子の短径の数平均値とした。

(\*3): 板状に分散しなかったので、分散粒子の短径の最大値とした。

(\*4): 滞留後の粘度が著しく低下したので成形不可であった。

- 5 表 1 1 より、ME 1 0 0 はポリエーテル化合物で処理しない場合、曲げ特性は改善されず、また良好な平板状試験片は得られなかった。環状炭化水素基を有しないポリエーテル化合物 (PEG 1 0 0 0) で処理した場合、成形後の曲げ特性は改善されるものの熔融滞留すると著しく低下し、熱安定性が低かった。従って、

比較例 19、20 ではバランスに優れるものは得られなかった。

(製造例 4)

5 イオン交換水と層状化合物を混合した。ついでポリエーテル化合物を添加して  
15 15～60 分間混合を続ける事によって処理した。その後、粉体化して処理粘土  
(層状化合物 A-15～A-16) を得た。製造例で用いた原料の重量比は表 1  
2 に示す。

表 1 2

10

	A-15	A-16
イオン交換水(重量部)	100	100
ME100(重量部)	8	8
ビスオール18EN(重量部)	0.8	
PEG1000(重量部)		2

(実施例 25～29)

表 13 に示す重量比の PET、製造例 4 で得た層状化合物 (A-15～A-1  
15 6)、リン系安定剤 (C-1～C-3) を二軸押出機 (日本製鋼 (株) 製、TE  
X 44) を用いて設定温度 230～260℃ で熔融混練することによりポリエス  
テル樹脂組成物を得、評価した。結果を表 13 に示す。

(比較例 21、22)

20 表 13 に示す重量比の PET、ME100、製造例 4 で得た層状化合物 (A-  
16) を実施例 25 と同様に熔融混練し、評価した。結果を表 13 に示す。

表 1 3

		実施例					比較例	
		25	26	27	28	29	21	22
PET(重量部)		100	100	100	100	100	100	100
層状化合物 (重量部)	A-15	14	28	14	14			
	A-16					16		16
ME100(重量部)							12	
安定剤 (重量部)	C-1	0.3	0.3			0.4		
	C-2			0.3				
	C-3				0.3			
[D] ≤ 3000 Å の比率 (%)		69	60	70	68	53	0	52
[D] の平均値 (Å)		2200	2450	2190	2210	2710	24500	2720
[N]		85	70	86	82	47	4	46
平均アスペクト比		93	83	92	90	48	1.5(*1)	47
平均層厚 (Å)		145	160	143	147	316	約 3 万 (*2)	320
最大層厚 (Å)		610	700	615	620	1280	約 90 万 (*3)	1290
灰分率 (wt%)		11.2	19.9	11.1	11.0	11.1	11.5	11.1
曲げ弾性率 (MPa)		6110	8170	6080	6090	5670	4150	5600
曲げ強度 (MPa)		115	124	114	115	101	118	84
15 分滞留後の曲げ強度 (MPa)		98	101	96	96	84	102	成形不 可(*4)
反り (mm)		1.2	0.5	1.5	1.2	1.8	測定不 可(*5)	1.9
光沢 (%)		91	90	91	89	86	測定不 可(*5)	86

(\*1): 板状に分散しなかったので、分散した粒子の長径／短径比とした

(\*2): 板状に分散しなかったので、分散した粒子の短径の数平均値とした。

(\*3): 板状に分散しなかったので、分散した粒子の短径の最大値とした。

(\*4): 滞留後の溶融粘度が著しく低下したために成形不可であった。

(\*5): 成形品が著しく変形したために測定が不可であった。



表13より、ME100を樹脂と2軸押出して混練して得られる組成物は熱安定性は良いが、ME100が薄片状に微分散していないために曲げ特性は改善されず、平板状の成形品は反りや表面光沢が測定できないほどに変形した。製造例4で得た層状化合物を用いた系では初期の曲げ特性や反り、表面光沢は優れているが、熔融滞留後は粘度低下により著しい強度低下がおこり熱安定性が悪かった。

(実施例30～31)

表14に示す重量比のPBT、製造例4で得た層状化合物(A-15)、リン系安定剤を実施例25と同様に熔融混練することによりポリエステル樹脂組成物を得、評価した。結果を表14に示す。

(比較例23)

表14に示す重量比のPBT、ME100、製造例4で得た層状化合物(A-15)を実施例25と同様に熔融混練し、評価した。結果を表14に示す。

表 1 4

	実施例		比較例
	30	31	23
PBT(重量部)	100	100	100
層状化合物A-15(重量部)	14	28	
ME100(重量部)			12
安定剤C-1(重量部)	0.3	0.3	
[D] ≤ 3000 Å の比率(%)	64	60	0
[D]の平均値(Å)	2480	2680	24700
[N]	76	70	4
平均アスペクト比	80	69	1.5(*1)
平均層厚(Å)	168	181	約 3 万(*2)
最大層厚(Å)	695	760	約 90 万(*3)
灰分率(wt%)	11.2	19.0	11.2
曲げ弾性率(MPa)	5450	7380	3010
曲げ強度(MPa)	116	120	118
15 分滞留後の曲げ強度(MPa)	100	96	111
反り(mm)	1.4	0.7	15.3
光沢(%)	90	86	71

(\*1): 板状に分散しなかったので、分散した粒子の長径／短径比とした

(\*2): 板状に分散しなかったので、分散した粒子の短径の数平均値とした。

(\*3): 板状に分散しなかったので、分散した粒子の短径の最大値とした。

- 5 ME 1 0 0 を樹脂と 2 軸押出して混練して得られる組成物は熱安定性は良いが、ME 1 0 0 が薄片状に微分散していないために曲げ特性は改善されず、平板状の成形品は反りや表面光沢が測定できないほどに変形した。製造例 4 で得た層状化合物を用いた系では初期の曲げ特性や反り、表面光沢は優れているが、熔融滞留後は粘度低下により著しい強度低下がおこり熱安定性が悪かった。

## (実施例 3 2)

表 1 5 に示す重量比の製造例 2 で得た P P T、製造例 4 で得た層状化合物 (A-1 5)、リン系安定剤を実施例 2 5 と同様に熔融混練することによりポリエステル樹脂組成物を得、評価した。結果を表 1 5 に示す。

5

## (比較例 2 4)

表 1 5 に示す重量比の製造例 2 で得た P P T、ME 1 0 0、製造例 4 で得た層状化合物 (A-1 5) を実施例 2 5 と同様に熔融混練し、評価した。結果を表 1 5 に示す。

10

表 1 5

	実施例	比較例
	32	24
PPT(重量部)	100	100
層状化合物A-15(重量部)	14	
ME100(重量部)		12
安定剤C-1(重量部)	0.3	
[D]≤3000Åの比率(%)	66	0
[D]の平均値(Å)	2350	25100
[N]	82	4
平均アスペクト比	88	1.5(*1)
平均層厚(Å)	168	約 3 万(*2)
最大層厚(Å)	695	約 90 万(*3)
灰分率(wt%)	11.2	11.2
曲げ弾性率(MPa)	5700	3320
曲げ強度(MPa)	110	117
15 分滞留後の曲げ強度(MPa)	97	111
反り(mm)	1.6	15.3
光沢(%)	90	69

- (\*1): 板状に分散しなかったので、分散した粒子の長径／短径比とした
- (\*2): 板状に分散しなかったので、分散した粒子の短径の数平均値とした。
- (\*3): 板状に分散しなかったので、分散した粒子の短径の最大値とした。

ME100を樹脂と2軸押出して混練して得られる組成物は熱安定性は良いが、ME100が薄片状に微分散していないために曲げ特性は改善されず、平板状の成形品は反りや表面光沢が測定できないほどに変形した。製造例4で得た層状化合物を用いた系では初期の曲げ特性や反り、表面光沢は優れているが、熔融滞留後は粘度低下により著しい強度低下がおこり熱安定性が悪かった。

(実施例33～38)

表2に示す重量比のPET、製造例4で得た層状化合物、リン系難燃剤他を二軸押出機（日本製鋼（株）製、TEX44）を用いて設定温度230～260℃で熔融混練することにより難燃性ポリエステル樹脂組成物を得、評価した。結果を表16に示す。

(比較例25、26)

表16に示す重量比のPET、ME100、ポリテトラフルオロエチレン樹脂（ダイキン工業（株）のポリフロンFA-500）、リン系難燃剤を実施例33と同様に熔融混練し、評価した。結果を表16に示す。

表 1 6

		実施例						比較例	
		33	34	35	36	37	38	25	26
PET		100	100	100	100	100	100	100	100
層状化合物	A-15	14	28	15	15	14			
	A-16						16		
ME100(平均約 40~120 $\mu$ m)								12	12
難燃剤	F-1	1.5	1.2				1.8	1.5	1.5
	F-2			8					
	F-3				8				
	F-4					10			
MC440		8	6	10	10		9	8	8
FA500									0.5
[D] $\leq$ 3000 Å の比率 (%)		68	60	69	67	65	54	0	0
[D] の平均値 (Å)		2210	2440	2190	2250	2310	2680	24500	25100
[N] (個 / wt% · 100 $\mu^2$ )		84	71	87	82	80	47	4	3
平均アスペクト比		92	82	93	92	88	47	1.5(*1)	1.4
平均層厚 (Å)		145	160	141	147	150	315	約 3 万 (*2)	約 3 万 (*2)
最大層厚 (Å)		620	705	610	620	650	1270	約 90 万 (*3)	約 90 万 (*3)
灰分率 (wt%)		11.0	19.2	10.8	10.8	11.4	11.1	10.7	10.8
UL94V 試験		V-0	V-0	V-1	V-1	V-1	V-0	規格外	V-0
曲げ弾性率 (MPa)		6060	8130	5590	5760	5480	4750	3600	3610
反り (mm)		1.2	0.5	1.6	1.3	1.4	1.8	測定不可(*4)	
光沢 (%)		89	88	87	89	86	84	測定不可(*4)	

(\*1): 板状に分散しなかったので、分散した粒子の長径／短径比とした

(\*2): 板状に分散しなかったので、分散した粒子の短径の数平均値とした。

(\*3): 板状に分散しなかったので、分散した粒子の短径の最大値とした。

(\*4): 成形品が著しく変形したために測定が不可であった。

表 1 6 より、比較例 2 5 では、2 次凝集し、平均粒径が約 4 0 ~ 1 2 0  $\mu$  m の ME 1 0 0 を分散させてもリン系難燃剤のみでは燃焼試験時に火種が滴下して U L 9 4 V 規格外となった。また比較例 2 6 ではポリテトラフルオロエチレン樹脂を併用することで滴下は抑制され V - 0 となるものの、機械的特性や反り、光沢  
5    5    など他の物性が低く、バランスに優れるものは得られなかった。

(実施例 3 9、4 0)

表 1 7 に示す重量比の P B T、製造例 4 で得た層状化合物、リン系難燃剤他を  
実施例 3 3 と同様に熔融混練することにより難燃性ポリエステル樹脂組成物を得、  
10    評価した。結果を表 1 7 に示す。

(比較例 2 7、2 8)

表 1 7 に示す重量比の P B T、ME 1 0 0、ポリテトラフルオロエチレン樹脂  
(ダイキン工業 (株) のポリフロン F A - 5 0 0)、リン系難燃剤を実施例 3 3  
15    と同様に熔融混練し、評価した。結果を表 1 7 に示す。

表 17

		実施例		比較例	
		39	40	27	28
PBT		100	100	100	100
層状化合物	A-15	14	28		
ME100(平均約 40~120 $\mu\text{m}$ )				12	12
難燃剤	F-1	1.7	1.2	1.7	1.7
MC440		8	6	8	8
FA500					0.5
[D] $\leq 3000 \text{ \AA}$ の比率 (%)		65	60	0	0
[D] の平均値 ( $\text{\AA}$ )		2460	2680	24700	25000
[N] (個 / wt% $\cdot 100 \mu^2$ )		78	70	4	3
平均アスペクト比		80	69	1.5(*1)	1.4
平均層厚 ( $\text{\AA}$ )		165	181	約 3 万(*2)	約 3 万(*2)
最大層厚 ( $\text{\AA}$ )		690	760	約 90 万(*3)	約 90 万(*3)
灰分率 (wt%)		10.8	19.0	10.7	10.8
UL94V		V-0	V-0	規格外	V-0
曲げ弾性率 (MPa)		5430	7410	3020	3120
反り (mm)		1.3	0.6	16.1	15.8
光沢 (%)		89	86	69	68

(\*1): 板状に分散しなかったので、分散した粒子の長径／短径比とした

(\*2): 板状に分散しなかったので、分散した粒子の短径の数平均値とした。

(\*3): 板状に分散しなかったので、分散した粒子の短径の最大値とした。

- 表 17 より、比較例 27 では、2 次凝集し、平均粒径が約 40~120  $\mu\text{m}$  の ME100 が分散してもリン系難燃剤のみでは燃焼試験時に火種が滴下して UL94V 規格外となった。また比較例 28 では、ポリテトラフルオロエチレン樹脂を併用することで滴下は抑制され V-0 となるものの、機械的特性や反り、光沢など他の物性が低く、バランスに優れるものは得られなかった。

(実施例 41、42)

表 18 に示す重量比の製造例 2 で得た PPT、製造例 4 で得た層状化合物、リン系難燃剤他を実施例 33 と同様に熔融混練することにより難燃性ポリエステル樹脂組成物を得、評価した。結果を表 18 に示す。

5

(比較例 29、30)

表 18 に示す重量比の製造例 2 で得た PPT、ME100、ポリテトラフルオロエチレン樹脂（ダイキン工業（株）のポリフロン FA-500）、リン系難燃剤を実施例 33 と同様に熔融混練し、評価した。結果を表 18 に示す。

10

表 18

		実施例		比較例	
		41	42	29	30
PBT		100	100	100	100
層状化合物	A-15	14	28		
ME100(平均約 40~120 $\mu\text{m}$ )				12	12
難燃剤	F-1	1.6	1.2	1.7	1.7
MC440		8	6	8	8
FA500					0.5
[D] $\leq 3000 \text{ \AA}$ の比率 (%)		65	60	0	0
[D] の平均値 ( $\text{\AA}$ )		2460	2680	24600	25100
[N] (個 / wt% · 100 $\mu^2$ )		78	70	4	3
平均アスペクト比		80	69	1.5(*1)	1.4
平均層厚 ( $\text{\AA}$ )		165	181	約 3 万(*2)	約 3 万(*2)
最大層厚 ( $\text{\AA}$ )		690	760	約 90 万(*3)	約 90 万(*3)
灰分率 (wt%)		10.9	18.9	10.6	10.7
UL94V		V-0	V-0	規格外	V-0
曲げ弾性率 (MPa)		5710	7750	5050	4990
反り (mm)		1.2	0.5	測定不可(*4)	
光沢 (%)		89	87	測定不可(*4)	



- (\*1): 板状に分散しなかったので、分散した粒子の長径／短径比とした
- (\*2): 板状に分散しなかったので、分散した粒子の短径の数平均値とした。
- (\*3): 板状に分散しなかったので、分散した粒子の短径の最大値とした。
- (\*4): 成形品が著しく変形したために測定が不可であった。

表 18 より、比較例 29 では、2 次凝集し、平均粒径が約 40～120  $\mu\text{m}$  の ME100 が分散してもリン系難燃剤のみでは燃焼試験時に火種が滴下して UL 94 V 規格外となった。比較例 30 では、ポリテトラフルオロエチレン樹脂を併  
5 用することで滴下は抑制され V-0 となるものの、機械的特性や反り、光沢など他の物性が低く、バランスに優れるものは得られなかった。

#### (製造例 5)

イオン交換水と層状化合物を混合した。ついでポリエーテル化合物を添加して  
10 15～60 分間混合を続ける事によって処理した。その後、粉体化して処理粘土（層状化合物 A-17～A-18）を得た。製造例で用いた原料の重量比は表 19 に示す。

表 1.9.

	A-17	A-18
イオン交換水	100	100
ME100	8	8
ビスオール 18EN	2.4	0.8

15

#### (実施例 43～47)

表 20 に示す重量比の PET、製造例 5 で得た層状化合物（A-17～A-18）、エポキシ化合物（D-1～D-2）を二軸押出機（日本製鋼（株）製、TEX44）を用いて設定温度 230～260℃で熔融混練することによりポリエ  
20 ステル樹脂組成物を得、評価した。結果を表 20 に示す。

(比較例 31、32)

表 20 に示す重量比の PET、ME100、製造例 5 で得た層状化合物 (A-17)、エポキシ化合物 (D-1) を実施例 43 と同様に熔融混練し、評価した。結果を表 20 に示す。

5

表 20

		実施例					比較例	
		43	44	45	46	47	31	32
PET	(重量部)	100	100	100	100	100	100	100
層状化合物 (重量部)	A-17	9.5	19		30			
	A-18			28		35		
ME100	(重量部)						12	
エポキシ化合物 (重量部)	D-1	0.4	0.5	1				0.4
	D-2				10	20		
[D] ≤ 3000 Å の比率 (%)		73	71	60	69	57	0	未測定
[D] の平均値 (Å)		1920	1950	2450	1970	2500	24500	
[N]		88	85	69	84	67	4	
平均アスペクト比		102	101	83	99	79	1.5(*1)	
平均層厚 (Å)		140	142	160	145	170	約 3 万 (*2)	
最大層厚 (Å)		600	620	710	650	800	約 90 万 (*3)	
灰分率 (wt%)		6.5	12.3	19.9	16.5	21.1	11.5	0.0
曲げ弾性率 (MPa)		4950	6210	8170	7290	8390	4150	3050
曲げ強度 (MPa)		119	115	124	115	122	118	115
15 分滞留後の曲げ強度 (MPa)		118	110	108	103	101	102	成形不可 (*4)
高温高湿処理後の曲げ強度 (MPa)		83	81	87	81	86	38	82
B 法フロー (× 10 <sup>-2</sup> ml/sec)		26	32	37	40	35	24	22
15 分滞留後の B 法フロー		26	33	40	43	41	26	6
反り (mm)		2.1	1.4	0.3	1.3	0.4	測定不可 (*5)	測定不可 (*5)
光沢		115	110	98	106	97	測定不可 (*5)	測定不可 (*5)

- (\*1): 板状に分散しなかったので、分散した粒子の長径／短径比とした
- (\*2): 板状に分散しなかったので、分散した粒子の短径の数平均値とした。
- (\*3): 板状に分散しなかったので、分散した粒子の短径の最大値とした。
- (\*4): 滞留後の溶融粘度が著しく増加したために成形不可であった。
- (\*5): 成形品が著しく変形したために測定が不可であった。

表 20 より、ME 100 を PET 樹脂と 2 軸押出して混練して得られる組成物は熱安定性は良いが、ME 100 が薄片状に微分散していないために曲げ特性は改善されず、平板状の成形品は反りや表面光沢が測定できないほどに変形した。

- 5 製造例 5 で得た層状化合物を用いた系では、初期物性は優れているが、溶融滞留後は粘度が低下するために加工性が不安定であり、滞留後および高温高湿処理後の強度低下がおこった。また、PET 樹脂にエポキシ化合物を添加して得られた組成物は溶融状態で保持することにより粘度が増加し、成型加工性が悪化した。
- すなわち、PET 樹脂にポリエーテル化合物で処理された層状化合物およびエポキシ基を有する化合物を配合することによって初めて諸物性のバランスに優れた樹脂組成物が得られる事が判る。
- 10

(実施例 48～49)

- 15 表 21 に示す重量比の PBT、製造例 5 で得た層状化合物 (A-17)、エポキシ化合物 (D-1) を設定温度 220～240℃とした以外は実施例 43 と同様に溶融混練することによりポリエステル樹脂組成物を得、評価した。結果を表 21 に示す。

- 20 (比較例 33、34)

表 21 に示す重量比の PBT、ME 100、エポキシ化合物 (D-1) を実施例 48 と同様に溶融混練し、評価した。結果を表 21 に示す。

表 2 1

	実施例		比較例	
	48	49	33	34
PBT (重量部)	100	100	100	100
層状化合物A-17 (重量部)	9.5	19		
ME100 (重量部)			12	
エポキシ化合物 D-1 (重量部)	0.4	0.5		0.4
[D] ≤ 3000 Å の比率 (%)	70	68	0	未測定
[D] の平均値 (Å)	1960	2010	24700	
[N]	85	81	4	
平均アスペクト比	100	97	1.5(*1)	
平均層厚 (Å)	145	149	約 3 万(*2)	
最大層厚 (Å)	610	620	約 90 万(*3)	
灰分率 (wt%)	6.5	12.3	11.2	0.0
曲げ弾性率 (MPa)	4160	5600	3010	2640
曲げ強度 (MPa)	106	115	118	114
15 分滞留後の曲げ強度 (MPa)	105	114	111	成形不可(*4)
高温高湿処理後の曲げ強度 (MPa)	80	86	40	79
B法フロー (× 10 <sup>-2</sup> ml/sec)	32	40	28	29
15分滞留後のB法フロー	32	40	30	7
反り (mm)	1.4	0.7	15.3	6.9
光沢 (%)	115	101	71	115

(\*1): 板状に分散しなかったので、分散した粒子の長径／短径比とした

(\*2): 板状に分散しなかったので、分散した粒子の短径の数平均値とした。

(\*3): 板状に分散しなかったので、分散した粒子の短径の最大値とした。

(\*4): 滞留後の熔融粘度が著しく増加したために成形不可であった。

- 5 表 2 1 より、ME 1 0 0 を P B T 樹脂と 2 軸押出して混練して得られる組成物 (比較例 3 3) は 1 5 分滞留後の曲げ強度および B 法フロー値が滞留前と比較し

て変化が少ないので熱安定性は良いが、ME 100が薄片状に微分散していないために曲げ特性は改善されず、平板成形品の反りも改善されなかった。製造例5で得た層状化合物を用いた系では、初期物性は優れているが、熔融滞留後はB法フロー値が高まり、粘度が低下するために加工性が不安定であり、滞留後および高温高湿処理後の強度低下がおこった。また、エポキシ化合物を添加して得られた組成物は熔融状態で保持することによりB法フロー値が低下して粘度が増加し、成型加工性が悪化した。すなわち、PBT樹脂にポリエーテル化合物で処理された層状化合物およびエポキシ基を有する化合物を配合することによって初めて諸物性のバランスに優れたポリエステル樹脂組成物が得られる事が判る。

10

#### (実施例50)

表22に示す重量比の製造例2で得たPPT、製造例5で得た層状化合物(A-17)、エポキシ化合物(D-1)を設定温度220~250℃とした以外は実施例43と同様に熔融混練することによりポリエステル樹脂組成物を得、評価した。結果を表22に示す。

#### (比較例35、36)

表22に示す重量比の製造例2で得たPPT、ME100、およびエポキシ化合物(D-1)を実施例50と同様に熔融混練し、評価した。結果を表22に示す。

20

表 2 2

	実施例	比較例	
	50	35	36
PPT	100	100	100
層状化合物A-17	9.5		
ME100		7	
エポキシ化合物D-1	0.4		0.4
[D] ≤ 3000 Å の比率 (%)	70	0	未測定
[D] の平均値 (Å)	1950	25100	
[N]	85	4	
平均アスペクト比	100	1.5(*1)	
平均層厚 (Å)	150	約 3 万(*2)	
最大層厚 (Å)	620	約 90 万(*3)	
灰分率 (wt%)	6.4	6.6	0.0
曲げ弾性率 (MPa)	4460	3100	2840
曲げ強度 (MPa)	110	112	113
15 分滞留後の曲げ強度 (MPa)	110	111	成形不可(*4)
高温高湿処理後の曲げ強度 (MPa)	81	20	19
B法フロー (× 10 <sup>-2</sup> ml/min)	30	26	26
15.分滞留後のB法フロー	30	28	8
反り (mm)	1.6	15.3	6.5
光沢 (%)	115	69	116

(\*1): 板状に分散しなかったので、分散した粒子の長径／短径比とした

(\*2): 板状に分散しなかったので、分散した粒子の短径の数平均値とした。

(\*3): 板状に分散しなかったので、分散した粒子の短径の最大値とした。

(\*4): 滞留後の溶融粘度が著しく増加したために成形不可であった。

- 5 表 2 2 より、ME 1 0 0 を P P T 樹脂と 2 軸押出して混練して得られる組成物 (比較例 3 5) は 1 5 分滞留後の曲げ強度および B 法フロー値が滞留前と比較し

- て変化が少ないので熱安定性は良いが、ME100が薄片状に微分散していないために曲げ特性は改善されず、平板成形品の反りも改善されなかった。製造例5で得た層状化合物を用いた系では、初期物性は優れているが、熔融滞留後はB法フロー値が高まり、粘度が低下するために加工性が不安定であり、滞留後および高温高湿処理後の強度低下がおこった。また、エポキシ化合物を添加して得られた組成物は熔融状態で保持することによりB法フロー値が低下して粘度が増加し、成型加工性が悪化した。すなわち、PPT樹脂にポリエーテル化合物で処理された層状化合物およびエポキシ基を有する化合物を配合することによって初めて諸物性のバランスに優れるポリエステル樹脂組成物が得られる事が判る。

10

(実施例51～57)

表23に示す重量比でイオン交換水、層状化合物およびポリエーテル化合物を約15～30分間混合した。その後、粉体化した(粘土A-19～A-25)。

15

表23

	A-19	A-20	A-21	A-22	A-23	A-24	A-25
イオン交換水	100						
ME100	8	8	8	8	8		
クニピアF						5	5
ビスオール18EN	12	4	2.5	0.5		2.5	
PEG1000					4		4

- 20 表24に示す重量比のPET、表23で得た層状化合物(粘土A-19～A-25)およびAO60を二軸押出機(日本製鋼(株)製、TEX44)を用いて、設定温度240℃～270℃で熔融混練した。

混練したものを熔融状態で逐次的に連続重合機に移送して連続重合を行う事に

よりポリエステル樹脂組成物を製造し、評価した。結果を表24に示す。

重合温度は280℃、重合機内の減圧度は0.5～5.0 torr (0.067～0.665 MPa)、重合機モーターの攪拌は30 rpm、重合時間は50～70分で実施した。

5

表24

	実施例						
	51	52	53	54	55	56	57
PET	100	100	100	100	100	100	100
粘土A-19	55						
粘土A-20		33					
粘土A-21			29				
粘土A-22				23			
粘土A-23					33		
粘土A-24						33	
粘土A-25							40
高分子量化の実施有無	有	有	有	有	有	有	有
灰分率(wt%)	17.3	17.5	17.7	17.9	17.6	16.9	16.8
[D]≤3000Åの比率(%)	94	82	74	30	69	79	65
[D]の平均値(Å)	920	1260	1850	4100	2290	1310	2460
[N](個/wt%-100μ2)	145	116	87	39	78	105	79
平均アスペクト比	138	104	92	27	81	98	75
平均層厚(Å)	85	110	120	430	195	125	220
最大層厚(Å)	350	430	590	1760	730	580	890
曲げ弾性率(MPa)	6760	7550	7910	7180	7240	7310	6680
曲げ強度(MPa)	120	125	131	119	110	116	105
15分滞留後の曲げ強度(MPa)	114	119	124	115	104	102	90
反り(mm)	2.1	2.2	2.2	3.1	3.2	3.6	3.7
光沢度(%)	87	87	86	81	84	85	82



(比較例 37～39)

表 25 に示す重量比の PET、ME100、クニピア F および AO60 を実施例 51 と同様に熔融混練した。混練後に高分子量化は実施しなかった。評価結果を表 25 に示す。

5

(比較例 40)

高分子量化を行わないこと以外は実施例 52、55、56 と同じ方法で得たものを評価した。結果を表 25 に示す。

10 (比較例 41)

表 25 に示す重量比の PET、GF および AO60 を実施例 51 と同様に熔融混練した。混練後に高分子量化は実施しなかった。評価結果を表 25 に示す。

表 2 5

	比較例				
	37	38	39	40	41
PET	100	100	100	100	100
粘土A-23				33	
ME100		22			
クニピアF			22		
GF					22
高分子量化の実施有無	無	無	無	無	無
灰分率(wt%)	0.0	17.9	17.0	17.6	17.9
[D] ≤ 3000 Å の比率(%)		0	0	69	測定せず
[D] の平均値(Å)		24200	25800	2290	〃
[N] (個/wt%・100 μ <sup>2</sup> )		5	3	78	〃
平均アスペクト比		1.5(*1)	1.5(*1)	81	〃
平均層厚(Å)		約 3 万 (*2)	約 3 万 (*2)	195	〃
最大層厚(Å)		約 90 万 (*3)	約 90 万 (*3)	730	〃
曲げ弾性率(MPa)	3100	4250	4100	6870	7040
曲げ強度(MPa)	130	135	113	110	135
15分滞留後の曲げ強度(MPa)	125	128	98	成形不可(*4)	129
反り(mm)	測定不可(*5)	測定不可(*5)	測定不可(*5)	3.2	25.3
光沢度(%)	測定不可(*5)	測定不可(*5)	測定不可(*5)	84	41

(\*1): 板状に分散しなかったので、分散粒子の長径/短径比とした。

(\*2): 板状に分散しなかったので、分散粒子の短径の数平均値とした。

(\*3): 板状に分散しなかったので、分散粒子の短径の最大値とした。

(\*4): 滞留後の粘度が著しく低下したので成形不可であった。

(\*5): 成形品が著しく変形したために測定不可であった。

表 2 5 より、ポリエーテル化合物で処理されていない層状化合物では曲げ特性は改善されずまた良好な平板状試験片は得られなかった。また、高分子量化を行わないと、熔融滞留すると成形ができないほどに粘度が低下するかまたは曲げ強度が大きく低下し、熱安定性が著しく低かった。さらに、GFでは熱安定性は損  
5   なわれなかったが、反りや光沢度が損なわれた。

(実施例 5 8)

表 2 6 に示す重量比の P B T 樹脂、表 2 3 で得た層状化合物 (粘土 A-2 0) および A O 6 0 を二軸押出機 (日本製鋼 (株) 製、T E X 4 4) を用いて、設定  
10   温度 2 4 0℃~2 5 0℃で熔融混練した。

混練したものを熔融状態で逐次的に連続重合機に移送して連続重合を行う事によりポリエステル樹脂組成物を製造し、評価した。結果を表 2 6 に示す。

重合温度は 2 7 0℃、重合機内の減圧度は 0. 5~5. 0 t o r r (0. 0 6 7~0. 6 6 5 M P a)、重合機モーターの撹拌は 3 0 r p m、重合時間は約 7  
15   0 分で実施した。

(比較例 4 2)

表 2 6 に示す重量比の P B T、M E 1 0 0 および A O 6 0 を実施例 5 8 と同様に熔融混練した。混練後に高分子量化は実施しなかった。評価結果を表 2 6 に示  
20   す。

表 2 6

		実施例	比較例
		58	42
PBT	重量部	100	100
粘土A-20		33	
ME100			22
高分子量化の実施有無		有	無
灰分率	wt%	17.5	17.9
[D] ≤ 3000 Å の比率	%	77	0
[D] の平均値	Å	1380	25300
分散粒子数 [N]	個 / wt% · 100 μ <sup>2</sup>	105	4
平均アスペクト比	—	124	1.5(*1)
平均層厚	Å	135	約 3 万(*2)
最大層厚	Å	520	約 90 万(*3)
曲げ弾性率	MPa	6330	3150
曲げ強度	MPa	124	116
曲げ強度 (15分滞留後)	MPa	118	110
反り	mm	2.0	11.5
光沢度	%	87	68

(\*1): 板状に分散しなかったので、分散粒子の長径／短径比とした。

(\*2): 板状に分散しなかったので、分散粒子の短径の数平均値とした。

(\*3): 板状に分散しなかったので、分散粒子の短径の最大値とした。

(\*4): 滞留後の粘度が著しく低下したので成形不可であった。

- 5 表 2 6 より、ポリエーテル化合物で処理されていない層状化合物では曲げ特性は改善されずまた良好な平板状試験片は得られなかった。

## (実施例 5 9)

表 2 7 に示す重量比の製造例 2 で得た P P T 樹脂、表 2 3 で得た層状化合物（粘土 A-2 0）および A O 6 0 を二軸押出機（日本製鋼（株）製、T E X 4 4）を用いて、設定温度 2 5 0℃～2 6 0℃で熔融混練した。

- 5 混練したものを熔融状態で逐次的に連続重合機に移送して連続重合を行う事によりポリエステル樹脂組成物を製造し、評価した。結果を表 2 7 に示す。

重合温度は 2 8 0℃、重合機内の減圧度は 0. 5～5. 0 t o r r（0. 0 6 7～0. 6 6 5 M P a）、重合機モーターの撹拌は 3 0 r p m、重合時間は約 7 0 分で実施した。

10

## (比較例 4 3)

表 2 7 に示す重量比の製造例 2 で得た P P T 樹脂、M E 1 0 0 および A O 6 0 を実施例 5 9 と同様に熔融混練した。混練後に高分子量化は実施しなかった。評価結果を表 2 7 に示す。

15

## (比較例 4 4)

層状化合物を含まず、高分子量化を行わなかったこと以外は実施例 5 9 と同じ方法で得たものを評価した。結果を表 2 7 に示す。

20

表 27

		実施例	比較例	
		59	43	44
PPT	重量部	100	100	
粘土A-20		15		
ME100			10	
高分子量化の実施有無		有	無	無
灰分率	wt%	17.5	17.9	17.5
[D] ≤ 3000Å の比率	%	79	0	79
[D] の平均値	Å	1320	25200	1320
分散粒子数[N]	個 / wt% · 100 μ <sup>2</sup>	110	4	110
平均アスペクト比	—	117	1.5(*1)	117
平均層厚	Å	122	約 3 万(*2)	122
最大層厚	Å	480	約 90 万(*3)	480
曲げ弾性率	MPa	6840	3650	6840
曲げ強度	MPa	125	124	125
曲げ強度(15分滞留後)	MPa	118	119	成形不可(*4)
反り	mm	2.2	測定不可(*5)	2.2
光沢度	%	87	測定不可(*5)	87

(\*1): 板状に分散しなかったので、分散粒子の長径／短径比とした。

(\*2): 板状に分散しなかったので、分散粒子の短径の数平均値とした。

(\*3): 板状に分散しなかったので、分散粒子の短径の最大値とした。

(\*4): 滞留後の粘度が著しく低下したので成形不可であった。

(\*5): 成形品が著しく変形したために測定不可であった。

表 27 により、ポリエーテル化合物で処理されていない層状化合物では曲げ特性は改善されずまた良好な平板状試験片は得られなかった。層状化合物を含まず、高分子量化を行わなかった系では、熔融滞留すると成形ができないほどに粘度が低下し、熱安定性が著しく低かった。

### 産業上の利用の可能性

本発明は、上述の構成よりなるので、低反り、表面外観、弾性率や強度等の機械的特性、耐熱性等の、成形品とした場合の物性のバランスに優れるとともに、溶融状態での熱安定性を向上させることにより溶融滞留を行った後に成形品とした場合の強度低下が抑制されたポリエステル樹脂組成物を提供することができる。

また、溶融滞留を行った際の溶融粘度を安定化させることにより、成形品への加工性に優れたポリエステル樹脂組成物を提供することができる。さらに、燃焼時にポリエステル樹脂が滴下しないという高度の難燃性を有するポリエステル樹脂組成物を提供することができる。

## 請求の範囲

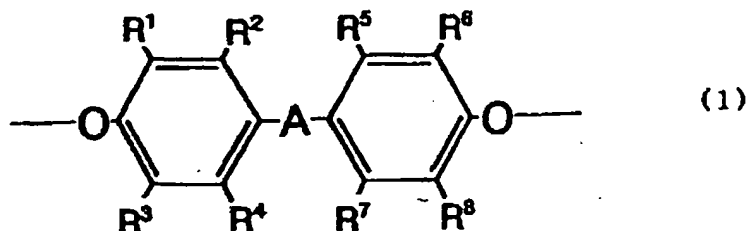
1. 熱可塑性ポリエステル樹脂、および、各層が互いに劈開している状態にある層状化合物であってポリエーテル化合物で処理された層状化合物、を含有する  
 5 ポリエステル樹脂組成物であって、以下に示す条件 (i) ~ (v) のうち少なくとも1つを満たすことを特徴とするポリエステル樹脂組成物。
- (i) 前記ポリエーテル化合物の水酸基価が、30 mg KOH/g 以下である。
- (i i) 前記ポリエーテル化合物は、環状炭化水素基を有する。
- (i i i) 前記ポリエステル樹脂組成物が、さらに、リン含有化合物を含有す  
 10 る。
- (i v) 前記ポリエステル樹脂組成物が、さらに、エポキシ基含有化合物を含有する。
- (v) 前記ポリエステル樹脂組成物が、熱可塑性ポリエステル樹脂と、各層が互いに劈開している状態にある層状化合物であってポリエーテル化合物で処理さ  
 15 れた層状化合物を熔融混練した後、ポリエステル樹脂の高分子量化を行うことにより得られたものである。

2. 環状炭化水素基が、芳香族炭化水素基である請求の範囲第1項に記載のポリエステル樹脂組成物。

20

3. ポリエーテル化合物が、主鎖中に下記一般式 (1) :

25



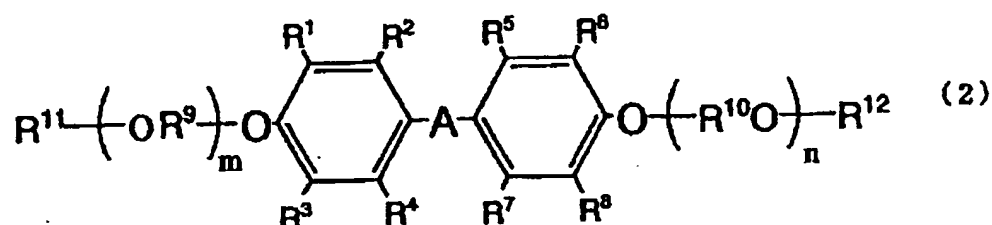
(式中、-A-は、-O-、-S-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、-CO-、炭素数1~20のアルキレン基、または炭素数6~20のアリーレン基であり、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、およびR<sup>8</sup>は、いずれも水素原子、ハロゲン原子、ま



たは炭素数1～5の1価の炭化水素基であり、それらはそれぞれ同一であっても異なっているも良い。)

で表される単位を有する請求の範囲第2項に記載のポリエステル樹脂組成物。

- 5 4. ポリエーテル化合物が、下記一般式(2)：



10

(式中、-A-は、-O-、-S-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、-CO-、炭素数1～20のアルキレン基、または炭素数6～20のアリーレン基であり、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、およびR<sup>8</sup>は、いずれも水素原子、ハロゲン原子、または炭素数1～5の1価の炭化水素基であり、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>はいずれも炭素数1～5の2価の炭化水素基であり、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>はいずれも水素原子、または炭素数1～20の1価の炭化水素基であり、それらはそれぞれ同一であっても異なっているも良い。mおよびnはオキシアルキレン単位の繰り返し単位数を示し、2 ≤ m + n ≤ 50である。)

15

で表される請求の範囲第3項に記載のポリエステル樹脂組成物。

20

5. リン含有化合物が、リン系安定剤及び／又はリン系難燃剤である請求の範囲第1項に記載のポリエステル樹脂組成物。

25

6. リン系安定剤は、ホスファイト系化合物である請求の範囲第5項に記載のポリエステル樹脂組成物。

7. リン系難燃剤は、リン酸エステル系化合物及び／又は赤リン系化合物である請求の範囲第5項に記載のポリエステル樹脂組成物。

8. エポキシ基含有化合物は、エステル結合を有しないものである請求の範囲第1項に記載のポリエステル樹脂組成物。
9. 各層が互いに劈開している状態にある層状化合物であってポリエーテル化合物で処理された層状化合物が、水または水を含有する極性溶媒中で層状化合物およびポリエーテル化合物を混合する事によって得られるものである請求の範囲第1～8項のいずれか1項に記載のポリエステル樹脂組成物。
10. 10. ポリエーテル化合物が水または水を含有する極性溶媒に可溶なものである請求の範囲第1～9項のいずれか1項に記載のポリエステル樹脂組成物。
11. 11. ポリエステル樹脂組成物中の層状化合物の等価面積円直径  $[D]$  が  $3000 \text{ \AA}$  以下である層状化合物の比率が  $20\%$  以上である、請求の範囲第1～10項のいずれか1項に記載のポリエステル樹脂組成物。
12. 12. ポリエステル樹脂組成物中の層状化合物の等価面積円直径  $[D]$  の平均値が  $5000 \text{ \AA}$  以下である、請求の範囲第1～11項のいずれか1項に記載のポリエステル樹脂組成物。
13. 13. ポリエステル樹脂組成物中の層状化合物の平均層厚が  $500 \text{ \AA}$  以下である、請求の範囲第1～12項のいずれか1項に記載のポリエステル樹脂組成物。
14. 14. ポリエステル樹脂組成物中の層状化合物の最大層厚が  $2000 \text{ \AA}$  以下である、請求の範囲第1～13項のいずれか1項に記載のポリエステル樹脂組成物。
15. 15. ポリエステル樹脂組成物中の層状化合物の  $[N]$  値が  $30$  以上であり、ここで  $[N]$  値が、樹脂組成物の面積  $100 \mu\text{m}^2$  中に存在する、層状化合物の単位重量比率当たりの粒子数であると定義される、請求の範囲第1～14項のいずれか1項に記載のポリエステル樹脂組成物。

16. ポリエステル樹脂組成物中の層状化合物の平均アスペクト比（層長さ／層厚の比）が10～300である、請求の範囲第1～15項のいずれか1項に記載のポリエステル樹脂組成物。

5

17. 層状化合物が層状ケイ酸塩である、請求の範囲第1～16項のいずれか1項に記載のポリエステル樹脂組成物。

18. 熱可塑性ポリエステル樹脂、および、各層が互いに劈開している状態にある層状化合物であってポリエーテル化合物で処理された層状化合物、を含有するポリエステル樹脂組成物を製造する方法であって、  
10 熱可塑性ポリエステル樹脂と、各層が互いに劈開している状態にある層状化合物であってポリエーテル化合物で処理された層状化合物を熔融混練した後、ポリエステル樹脂の高分子量化を行うことを特徴とする製造方法。

15

19. 層状化合物が層状ケイ酸塩である、請求の範囲第18項に記載のポリエステル樹脂組成物。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/04157

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> C08L67/02, C08K3/32, C08K5/1515, C08K9/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> C08L67/00-67/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-2001 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001  
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-310420 A (Kanegafuchi Chem. Ind. Co., Ltd.), 24 November, 1998 (24.11.98), column 1, lines 2 to 15; column 13, lines 1 to 12 (Family: none)	1-19
A	JP 10-259016 A (Kanegafuchi Chem. Ind. Co., Ltd.), 29 September, 1998 (29.09.98), column 1, lines 2 to 14; column 1, lines 23 to 25; column 1, lines 38 to 42; column 19, lines 2 to 13 (Family: none)	1-19

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

- \* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed


- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
10 August, 2001 (10.08.01)Date of mailing of the international search report  
21 August, 2001 (21.08.01)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl <sup>7</sup> C08L67/02、C08K3/32、C08K5/1515、C08K9/04		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl <sup>7</sup> C08L67/00-67/04		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1926-2001年 日本国公開実用新案公報 1971-2001年 日本国登録実用新案公報 1994-2001年 日本国実用新案登録公報 1996-2001年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 10-310420 A (鐘淵化学工業株式会社) 24. 11月. 1998 (24. 11. 98)、第1欄、第2-1 5行、第13欄、第1-12行 (ファミリーなし)	1-19
A	JP 10-259016 A (鐘淵化学工業株式会社) 29. 9月. 1998 (29. 09. 98)、第1欄、第2-14 行、第1欄、第23-25行、第1欄、第38-42行、第19欄 第2-13行 (ファミリーなし)	1-19
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 10. 08. 01	国際調査報告の発送日 21.08.01	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 森川 聡  4 J 9268 電話番号 03-3581-1101 内線 3456	